

TESIS  
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN  
DE CÁTODOS DE ALTO RENDIMIENTO  
PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE  
ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA  
INTERMEDIA**

*Mg. Ing. Laura Baqué*

Dra. Adriana Serquis  
Directora

Dr. Alberto Caneiro  
Co-Director

Mg. Ing. Laura Baqué  
Doctorando

INSTITUTO BALSEIRO  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

S.C. de Bariloche, Marzo de 2011





*A mi familia,  
por estar siempre.*



# Resumen

La demanda de energía a nivel mundial se encuentra en aumento y actualmente es satisfactoria, en su mayor parte, con recursos hidrocarboníferos como petróleo, gas y carbón. Estas fuentes de energía son no renovables y su utilización produce gases de efecto invernadero que resultan nocivos para el medio ambiente.

El uso del hidrógeno en combinación con fuentes renovables de energía, se plantea como una alternativa a la matriz energética actual. En este marco, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son atractivas para su utilización en una etapa de transición entre los combustibles fósiles y el hidrógeno porque pueden operar no sólo con hidrógeno sino también con metano y monóxido de carbono. Además, estas celdas pueden generar potencia eléctrica en un amplio rango y el calor producido puede ser utilizado en ciclos de co-generación con centrales térmicas.

Las celdas de combustible de óxido sólido convencionales están fabricadas con cátodo de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM), ánodo de  $\text{Ni}-(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  (Ni-YSZ) y electrolito de  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  (YSZ). Estas celdas deben trabajar a altas temperaturas (800-1000 °C) para permitir la difusión de los iones de oxígeno a través del electrolito, lo que impone la utilización de costosos materiales de interconexión como las cromitas de lantano ( $\text{LaCrO}_3$ ). El uso de electrolitos finos ( $\sim 15 \mu\text{m}$ ) y el desarrollo de nuevos materiales como el  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (GDC), permiten disminuir la temperatura de operación hasta el rango entre 500°C y 700°C. Estas celdas son llamadas celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) y permiten la utilización de interconectores de menor costo. Sin embargo, en ese rango de temperatura, el rendimiento de la celda se encuentra principalmente limitado por el sobrepotencial catódico. Por lo tanto, es necesario mejorar el rendimiento electroquímico de los cátodos optimizando su microestructura y composición. Mientras que la mayoría de los estudios reportados para cátodos de IT-SOFC tratan sobre la composición, existen relativamente pocos trabajos que se focalicen en la microestructura del mismo. En ese sentido, el objetivo de esta tesis es el estudio del rol de la nano/microestructura en el rendimiento electroquímico de cátodos para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia.

Con ese fin, se exploraron distintos métodos para obtener polvos nanoestructurados de  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCFO), incluyendo una nueva ruta química basada en acetyl acetona y hexametilentetramina (método de HMTA) desarrollada durante el transcurso de esta tesis. Este último método permite obtener polvos de tamaños sub-micrométricos de LSCFO a una temperatura que es al menos 100 °C menor que la necesaria para otros métodos como el de Acetatos y el de nitratos-citratos, comúnmente utilizado en la literatura para sintetizar la fase LSCFO.

Los valores de resistencia de área específica (ASR) obtenidos dependen fuertemente del método de preparación del polvo de partida y de la microestructura y morfología del cátodo y éstos pueden cambiar en más de dos órdenes de magnitud para cátodos con idéntica composición. En particular, el método de HMTA permitió fabricar cátodos con

valores de ASR menores a los correspondientes al mejor cátodo reportado para IT-SOFC ( $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  - BSCFO). Estos valores son tan bajos como  $0,05 \Omega\text{cm}^2$  a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  y  $0,18 \Omega\text{cm}^2$  a apenas  $550^\circ\text{C}$ , lo que se encuentra muy cercano al valor de  $0,15 \Omega\text{cm}^2$  propuesto como meta para los cátodos de IT-SOFC.

El estudio realizado mediante espectroscopía de impedancia en función de la temperatura (en el rango  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ) y la presión parcial de oxígeno ( $0 \leq \text{Log } p\text{O}_2 \leq -3$ ) permitió identificar los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA. En el modelo propuesto, las etapas limitantes de la ORR son la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material de cátodo y la difusión en fase gaseosa pura a altas temperaturas y colimitada con adsorción disociativa a bajas temperaturas. Este mismo estudio permitió establecer que el alto rendimiento electroquímico de los cátodos desarrollados durante el transcurso de esta tesis se debería a la presencia de nanocristales en el material de cátodo, lo que constituye un aporte novedoso en el diseño de materiales para cátodos de alto rendimiento de IT-SOFC.

En los polvos preparados por HMTA y Acetatos se observó la formación parcial de la fase con ordenamiento de vacancias de oxígeno llamada brownmillerita ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  - grupo espacial *Icmm*), luego de un tratamiento térmico en atmósfera reductora. La transformación fue observada solamente en parte de la muestra mientras que el resto conserva la fase perovskita original, coexistiendo ambas fases dentro de un mismo grano. Asimismo, se demostró que la transformación puede ser revertida con un tratamiento térmico en atmósferas oxidantes ( $\text{O}_2$  o  $20\% \text{O}_2/80\% \text{N}_2$ ). Esta es la primera vez que se reporta la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno para el compuesto  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ; siendo las características microestructurales particulares de estos polvos, las responsables de los cambios estructurales observados.

Con el fin de evaluar la potencial aplicación práctica de los cátodos nanoestructurados se investigó la evolución de la ASR de una celda de LSCFO/GDC/LSCFO preparada por Acetatos mediante mediciones de espectroscopía de impedancia compleja realizadas *in-situ* a  $500^\circ\text{C}$  en aire por un período continuo de 1000 horas. Se observó un aumento de la ASR catódica total de  $\sim 25\%$  en las primeras 700 horas de operación; manteniéndose este valor constante en las 300 horas siguientes. Aunque la degradación de la ASR catódica observada se encuentra fuera de los valores límites deseados, el valor final obtenido es tan bueno como el correspondiente al mejor cátodo reportado para IT-SOFC (BSCFO). A pesar de la exhaustiva caracterización microestructural realizada antes y después de las 1000 horas de operación, no se detectó ningún aumento en el tamaño de cristalita estimado a partir de datos de difracción de RX. Además, los nanocristales, responsables del alto rendimiento catódico, se siguen observando aún después de las 1000 horas. Lo anterior indica que la degradación observada en el valor de la ASR catódica no está relacionada con un deterioro de la nanoestructura del cátodo, siendo estos resultados muy promisorios para la aplicación práctica de cátodos nanoestructurados en una IT-SOFC comercial.

# Abstract

World energy demand is continually growing. Nowadays, this demand is satisfied by fossil fuels as oil, natural gas and coal. These energy sources are non-renewable and its use is harmful for the environment.

The utilization of hydrogen along with renewable sources of energy is an alternative to the current energy matrix. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) generate electrical energy and heat using hydrogen as fuel although they can also operate with methane and carbon monoxide. This characteristic is particularly attractive for its use in the transition period between fossil fuels and hydrogen. SOFCs can generate a wide range of electrical power and the generated heat can be used for co-generation in a gas turbine.

Conventional SOFCs consist of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) cathode,  $\text{Ni}-(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  (Ni-YSZ) anode and  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  (YSZ) electrolyte. The high temperatures (in the range 800-1000 °C) needed for operation (i.e. to allow oxygen ions conduction through conventional electrolytes), require high cost interconnecting materials such as lanthanum chromites ( $\text{LaCrO}_3$ ). The employment of thin electrolytes ( $\sim 15 \mu\text{m}$ ) and new materials as gadolinium doped ceria (GDC) lower the operation temperature to the 500-700°C range in the so-called intermediate temperature SOFC (IT-SOFC), and permit the use of low-cost metallic interconnectors. However, cathode overpotential becomes important at these temperatures, decreasing the cell performance. Therefore it is necessary to improve cathode performance optimizing its microstructure and composition. Most of research effort only focuses on cathode composition, so only few works deal with its microstructure. Accordingly, the aim of this work is to study the influence of IT-SOFC cathode nano/microstructure on its electrochemical performance.

In order to do that, different methods to prepare nanostructured  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  powders were investigated. In particular, a new chemical route based on acetyl acetone and hexamethylenetetramine (HMTA method) was developed. Sub-micrometer LSCFO powders were obtained at a temperature at least 100 °C lower than the needed for others methods as Acetate and nitrate-citrate (this one commonly used in literature to obtain LSCFO powders).

Cathode Area Specific Resistance (ASR) values strongly depend on cathode nano/microstructure and morphology, which is determined by starting-powder preparation method. ASR values can vary more than two orders of magnitude for identical composition. In particular, cathodes prepared by HMTA method present ASR values that are even lower than those reported for the best known cathodes for IT-SOFC like  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCFO), reaching values as low as  $0.05 \Omega\text{cm}^2$  at 600 °C and  $0.18 \Omega\text{cm}^2$  at 550 °C. This last ASR value is close to the proposed target of  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  for IT-SOFC cathodes.

The oxygen reduction reaction (ORR) limiting mechanisms in nanostructured cathodes prepared by Acetate and HMTA methods were investigated by impedance spectroscopy measurements performed at different temperatures (400-600 °C) and oxygen partial pressures ( $-3 < \text{Log } p\text{O}_2 < 0$ ). ORR limiting steps are oxygen diffusion in the cathode bulk and pure

oxygen gas diffusion at high temperatures and co-limited with dissociative adsorption at low temperatures. This study also pointed out that the high electrochemical performance observed for Acetate and HMTA cathodes is owned to the presence of nanocrystallites in cathode material. This is a novel contribution to high performance IT-SOFC cathodes design.

Partial transformation to the ordered brownmillerite phase ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_5$  - spacial group *Icmm*) was observed in powders prepared by Acetate and HMTA methods after a reductive thermal treatment. The transformation only occurred in part of the sample, co-existing both the original perovskite and the new formed brownmillerite phases inside the same grain. This transformation was reverted with a thermal treatment under oxidizing atmospheres ( $\text{O}_2$  or 20 %  $\text{O}_2$ /80 %  $\text{N}_2$ ). The particular microstructural characteristics of these powders are responsible of the observed behavior, being this the first time that ordered brownmillerite phase is reported for the  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  composition.

ASR values evolution from a LSCFO/GDC/LSCFO cell prepared by Acetate method was investigated by *in-situ* impedance spectroscopy over a continuous measurement period of 1000 hours in air at 500 °C, in order to evaluate the practical application of nanostructured cathodes. Total cathode ASR value augments  $\sim 25\%$  in the first 700 hours of measurement but it stabilizes in the next 300 hours. Even though the ASR degradation rate observed in the first 700 hours of operation is much larger than the recommended one, the final stabilized value exhibited in the last 300 hours of operation is similar to those reported for the best known cathodes for IT-SOFC like BSCFO. No evidence of significant change in crystallite size was found after 1000 hours measurement period, despite the exhaustive microstructural characterization performed. Moreover, nanocrystallites (to which high cathode performance was attributed) were still observed after that period. This indicates that cathode ASR value degradation is not related to changes in its nanostructure. These promising results promote the practical application of nanostructured cathodes in a commercial IT-SOFC.

# Índice general

Resumen	I
Abstract	III
Índice general	v
Acrónimos	VII
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. El problema energético . . . . .	1
1.2. Las Celdas de Combustible . . . . .	2
1.2.1. Tipos de celdas de combustible . . . . .	3
1.3. Las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) . . . . .	6
1.4. Materiales para cátodos de SOFC . . . . .	8
1.4.1. El rol de la composición . . . . .	8
1.4.2. El rol de la microestructura . . . . .	10
1.5. Principales contribuciones de esta tesis . . . . .	10
<b>2. Detalles experimentales</b>	<b>13</b>
2.1. Síntesis de materiales . . . . .	13
2.1.1. Síntesis del polvo de LSCFO . . . . .	13
2.1.2. Síntesis del electrolito de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ . . . . .	17
2.1.3. Deposición de películas . . . . .	17
2.2. Técnicas de caracterización . . . . .	19
2.2.1. Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG/DTA) . . . . .	19
2.2.2. Determinación del área superficial por BET . . . . .	19
2.2.3. Difracción de Rayos X (XRD) . . . . .	19
2.2.4. Difracción de neutrones por tiempo de vuelo . . . . .	23
2.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	24
2.2.6. 3D FIB-SEM . . . . .	27
2.2.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) . . . . .	27
2.2.8. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) . . . . .	29
<b>3. Caracterización microestructural y electroquímica</b>	<b>33</b>
3.1. Estudio de la formación de la fase LSCFO y caracterización microestructural de los polvos . . . . .	34
3.1.1. Polvos preparados por <i>Spray Pyrolysis</i> . . . . .	34
3.1.2. Polvos preparados por métodos químicos . . . . .	37
3.2. Caracterización microestructural y electroquímica de los cátodos . . . . .	43

3.3. Conclusiones . . . . .	51
<b>4. Estudio de la reacción de reducción de oxígeno</b>	<b>53</b>
4.1. Introducción . . . . .	53
4.1.1. Etapas de la reacción de reducción de oxígeno . . . . .	54
4.1.2. La espectroscopía de impedancia electroquímica aplicada al estudio de la reacción de reducción de oxígeno . . . . .	55
4.2. Determinación de las etapas limitantes . . . . .	60
4.3. Sobre el origen del alto rendimiento catódico . . . . .	67
4.4. Conclusiones . . . . .	71
<b>5. Estudio de la estabilidad estructural</b>	<b>73</b>
5.1. Introducción . . . . .	73
5.1.1. Motivación . . . . .	74
5.1.2. Antecedentes . . . . .	76
5.2. Estudio de la estabilidad estructural de polvos nanoestructurados de LSCFO	77
5.2.1. Difracción de RX en un difractor convencional . . . . .	78
5.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) . . . . .	81
5.2.3. Difracción de neutrones . . . . .	82
5.2.4. Difracción de RX en un sincrotrón . . . . .	84
5.2.5. Sobre la estabilidad estructural de cátodos nanoestructurados de LSC- FO bajo atmósferas reductoras . . . . .	91
5.3. Conclusiones . . . . .	91
<b>6. Evaluación de la aplicabilidad práctica de los cátodos</b>	<b>93</b>
6.1. Evaluación durante períodos prolongados . . . . .	94
6.1.1. Antecedentes . . . . .	94
6.1.2. Caracterización microestructural . . . . .	95
6.1.3. Caracterización electroquímica . . . . .	100
6.2. Aplicabilidad práctica de cátodos nanoestructurados . . . . .	107
6.2.1. El estado del arte de las celdas de combustible de óxido sólido . . . . .	107
6.2.2. Estimación del rendimiento potencial de celdas con cátodos nanoestruc- turados para IT-SOFC . . . . .	111
6.3. Conclusiones . . . . .	113
<b>7. Conclusiones generales y perspectivas futuras</b>	<b>115</b>
7.1. Discusión final y conclusiones generales . . . . .	115
7.2. Perspectivas futuras . . . . .	118
<b>Bibliografía</b>	<b>121</b>
<b>Publicaciones relacionadas con esta tesis</b>	<b>133</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>173</b>



# Acrónimos

**ASR:** Resistencia de área específica (*Area Specific Resistance*)

**BSCFO:** Cobaltita de bario dopada con estroncio y hierro  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

**CPE:** elemento de fase constante (*Constant Phase Element*)

**DTA:** Análisis térmico diferencial (*Diferencial Thermal Analysis*)

**EIE:** espectroscopía de impedancia electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

**FIB:** Haz de iones focalizados (*Focused Ion Beam*)

**GDC:** Óxido de cerio dopado con gadolinio (*Gadolinium Doped Ceria*)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$

**HMTA:** Hexametenetetramina

**HRTEM:** Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*). Esta técnica permite la adquisición de imágenes de alta magnificación

**LSCFO:** Cobaltita de lantano dopada con estroncio y hierro  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

**LSCO:** Cobaltita de lantano dopada con estroncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

**LSM:** Manganita de lantano dopada con estroncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

**IT-SOFC:** Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (*Intermediate Temperature - Solid Oxide Fuel Cell*)

**Ni-GDC:** compuesto de níquel y zirconia estabilizada con itria  $\text{Ni-Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$

**Ni-YSZ:** compuesto de níquel y ceria dopado con gadolinio  $\text{Ni-(ZrO}_2\text{)}_{1-x}\text{(Y}_2\text{O}_3\text{)}_x$

**ORR:** reacción de reducción de oxígeno (*Oxygen Reduction Reaction*)

**RX:** Rayos X

**SOFC:** Celda de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*)

**TEM:** Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)

**TG:** Termogravimetría (*Thermogravimetry*)

**XRD:** Difracción de Rayos X (*X-Ray Diffraction*)

**YSZ:** zirconia estabilizada con itria  $\text{(ZrO}_2\text{)}_{1-x}\text{(Y}_2\text{O}_3\text{)}_x$



# Capítulo 1

## Introducción

El objetivo de esta tesis es el estudio del rol de la nano/microestructura en el rendimiento electroquímico de cátodos<sup>1</sup> para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells* - IT-SOFCs). Con ese fin, se exploraron distintos métodos para obtener polvos nanoestructurados de  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ; incluyendo una nueva ruta química basada en acetilacetona y hexametilentetramina desarrollada durante el transcurso de esta tesis (Método de HMTA). Los cátodos fabricados con estos polvos presentan, en el rango 400 - 500 °C, valores de resistencia de área específica (*Area Specific Resistance* - ASR) aún menores que la del mejor cátodo reportado para IT-SOFC ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  - BSCFO [1]).

Además, se realizaron estudios tendientes a caracterizar la nano/microestructura de los polvos y a evaluar su estabilidad estructural a alta temperatura y en atmósferas reductoras. También se estudió la relación entre la nano/microestructura y el rendimiento electroquímico de los cátodos obtenidos, y se investigaron los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno y el origen del alto rendimiento observado en los cátodos preparados por métodos químicos. Por último, se estudió la evolución de la nano/microestructura y el comportamiento electroquímico de estos cátodos durante períodos prolongados de funcionamiento continuo y se evaluó su potencial aplicación práctica.

Este capítulo pretende contextualizar las contribuciones de esta tesis al desarrollo de las IT-SOFCs dentro de los esfuerzos tendientes a la implementación del hidrógeno y las fuentes renovables de energía para reemplazar a los combustibles fósiles, los cuales son no renovables y cuyo uso es nocivo para el medio ambiente.

### 1.1. El problema energético

La demanda de energía a nivel mundial se encuentra en aumento. Actualmente, esa demanda es satisfecha, en su mayor parte, con recursos hidrocarboníferos como petróleo, gas y carbón. Este esquema energético presenta principalmente dos desventajas a futuro: estos recursos son no renovables y su utilización produce gases de efecto invernadero que resultan nocivos para el medio ambiente.

Las fuentes renovables de energía se presentan como una alternativa para satisfacer la demanda energética en el futuro, más allá de los esfuerzos que se puedan hacer para disminuir esta demanda. Sin embargo, la disponibilidad de algunas de estas fuentes de energía como la eólica y la solar es limitada, lo que dificulta su aplicación práctica.

---

<sup>1</sup>El término "rendimiento electroquímico catódico" será usado para referirse a la actividad catalítica de los cátodos para la reacción de reducción de oxígeno.

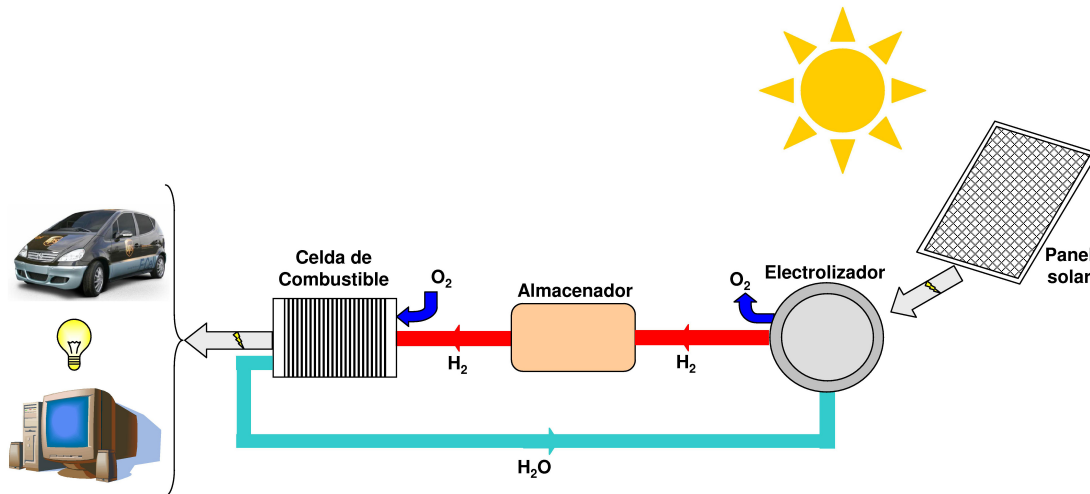


Figura 1.1: Esquema de los componentes involucrados en el ciclo del hidrógeno.

El uso del hidrógeno presenta una solución al problema descrito en el párrafo anterior. Un ejemplo de cómo puede utilizarse se muestra en la Figura 1.1. En este esquema, un panel solar genera energía eléctrica cuando la luz solar está disponible y luego un electrolizador utiliza esa energía para producir hidrógeno y oxígeno a través de la electrólisis del agua. El hidrógeno generado es almacenado hasta el momento de su utilización en una celda de combustible para generar nuevamente energía eléctrica, calor y agua. Todo este proceso implica una pérdida de energía en cada una de las etapas en que esa energía se transforma, tal como ocurre con otros sistemas de acumulación de energía utilizados en combinación con fuentes renovables de energía, como los bancos de baterías, los sistemas de bombeo hidráulico, los volantes inerciales, etc. Sin embargo, en caso que se solucionen los problemas técnicos relacionados con su almacenamiento, el hidrógeno podría ser fácilmente transportado. Esto último, hace muy atractiva su posible utilización en la matriz energética del futuro.

A pesar de los posibles beneficios que implicaría la utilización del hidrógeno, este presenta algunas desventajas. Por un lado, a diferencia de los hidrocarburos, el hidrógeno no se encuentra libremente en el ambiente y debe ser generado para poder ser utilizado y por eso se dice que es un "vector energético". Por otro lado, todas las etapas involucradas en su utilización presentan problemas técnicos y económicos que dificultan su implementación en el corto plazo y por eso se están llevando a cabo muchas tareas de investigación y desarrollo a fin de solucionar dichos problemas. Dado que el área de interés de esta tesis son las celdas de combustible, en la siguiente sección se comentarán los aspectos más importantes relacionados con estos componentes del ciclo del hidrógeno en particular.

## 1.2. Las Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten energía química en energía eléctrica y presentan las siguientes ventajas:

- No se agotan
- Cuando el combustible es hidrógeno el único residuo es vapor de agua.

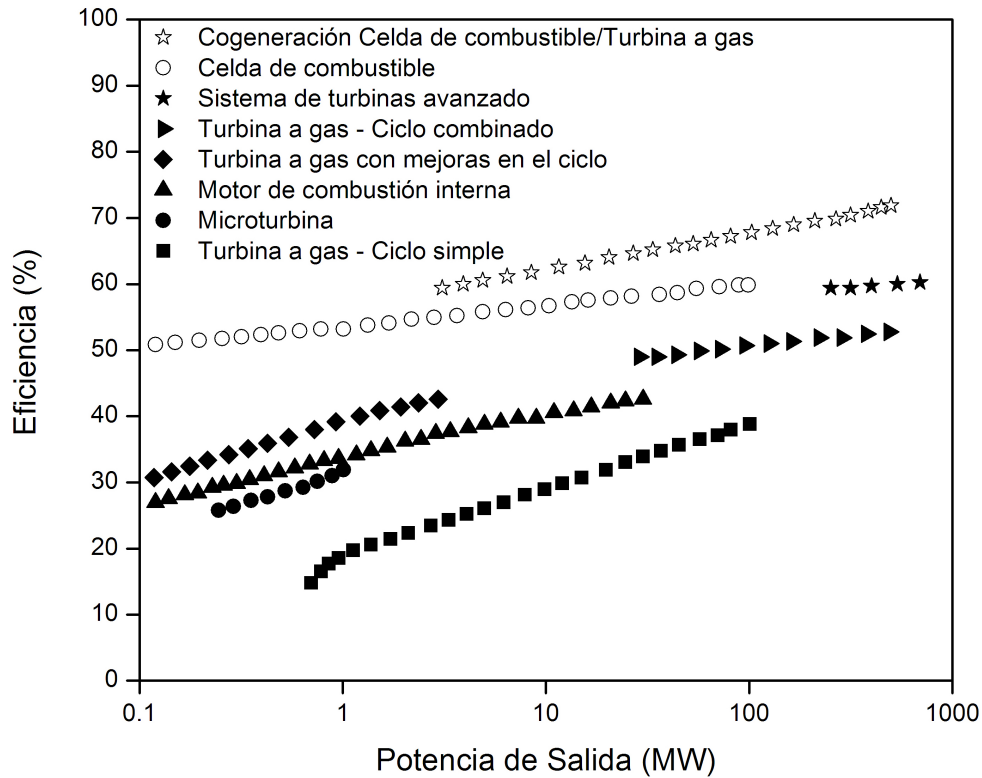


Figura 1.2: Rendimiento estimado para distintos dispositivos de conversión de energía [2].

- El calor generado puede ser usado para proveer agua caliente o calefacción, reformar el combustible o usarse en una central térmica
- Son altamente eficientes frente a otros sistemas de conversión de energía convencionales (ver Figura 1.2)
- Operan silenciosamente, por lo que reducen la contaminación auditiva
- Requieren bajo mantenimiento

### 1.2.1. Tipos de celdas de combustible

El principio de funcionamiento de una celda de combustible involucra la reacción electroquímica entre un combustible y un oxidante para producir una corriente eléctrica. Estos dispositivos constan de dos electrodos donde se producen las reacciones de oxidación y reducción y de un electrolito que es atravesado por los portadores de carga. La naturaleza de las reacciones y los tipos de portadores de carga involucrados dependen de los materiales que componen la celda, lo que a su vez determina las condiciones de operación y las características de la energía producida.

La Tabla 1.1 resume los electrolitos típicos utilizados en cada tipo de celda, la temperatura de operación, el rendimiento y el grado de aprovechamiento posible del calor generado para la co-generación<sup>2</sup>; mientras que la Figura 1.3 muestra los reactivos, productos y portadores de carga involucrados en su operación.

<sup>2</sup>Se le llama co-generación al proceso de utilizar el calor residual generado en una celda de combustible para generar energía eléctrica en una central térmica.

Parámetro	Tipo					
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura (°C)	60 - 90	70 - 110	80 - 110	150 - 220	600 - 800	650 - 1000
Electrolito	KOH acuoso	Polímero Nafión	Polímero Nafión	Ácido fosfórico	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ / $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{ZrO}_2$ : $\text{Y}_2\text{O}_3$
Ánodo	Ni	Pt	Pt - Ru	Pt	Cermet	Cermet
Cátodo	Pt o Li/NiO	Pt	Pt - Ru	Pt	NiO	$\text{Ni/ZrO}_2$ : $\text{Y}_2\text{O}_3$ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
Eficiencia eléctrica (%)	60	40 - 45	30 - 35	40 - 45	50 - 70	50 - 60
Calor para co-generación	Ninguno	Bajo	Ninguno	Aceptable	Alto	Alto

Tabla 1.1: Temperatura de operación, electrolitos, ánodos y cátodos típicos, eficiencia eléctrica y grado posible de aprovechamiento del calor generado para la co-generación para cada tipo de celda de combustible [3, 4].

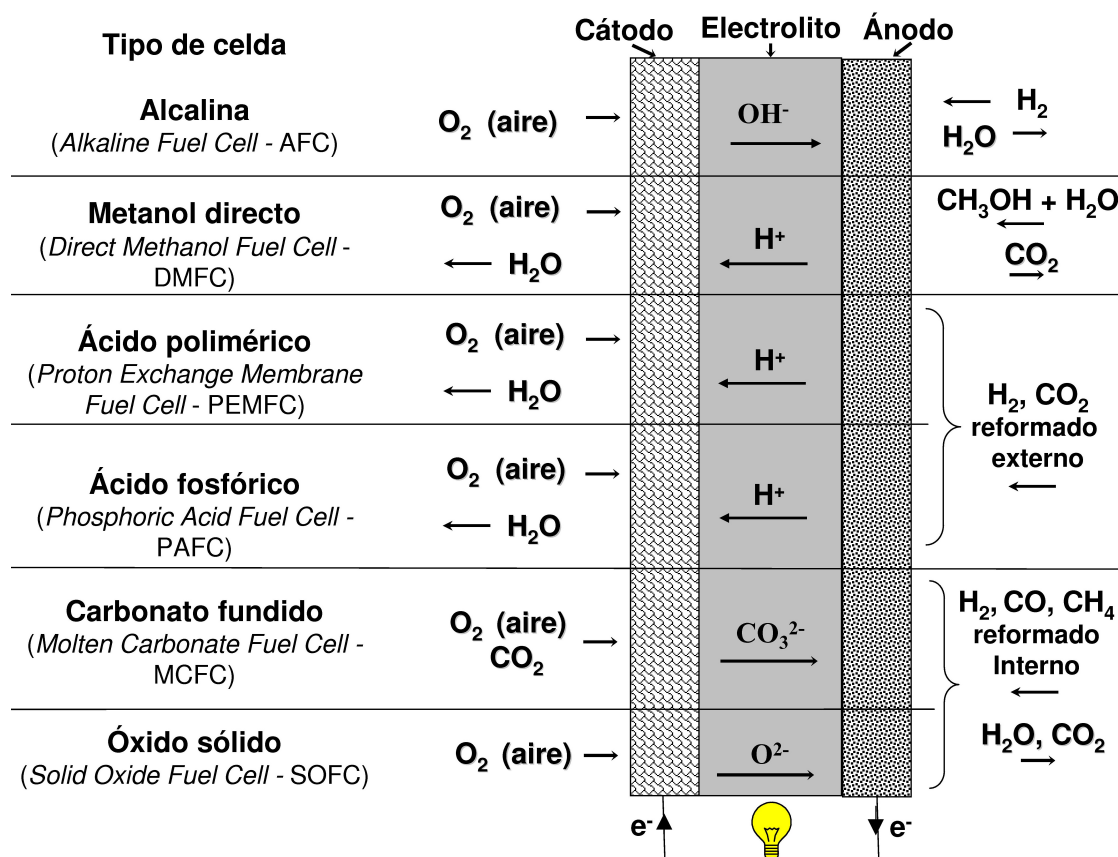


Figura 1.3: Resumen de los tipos de celdas de combustible con sus reactivos y sus productos típicos [5].

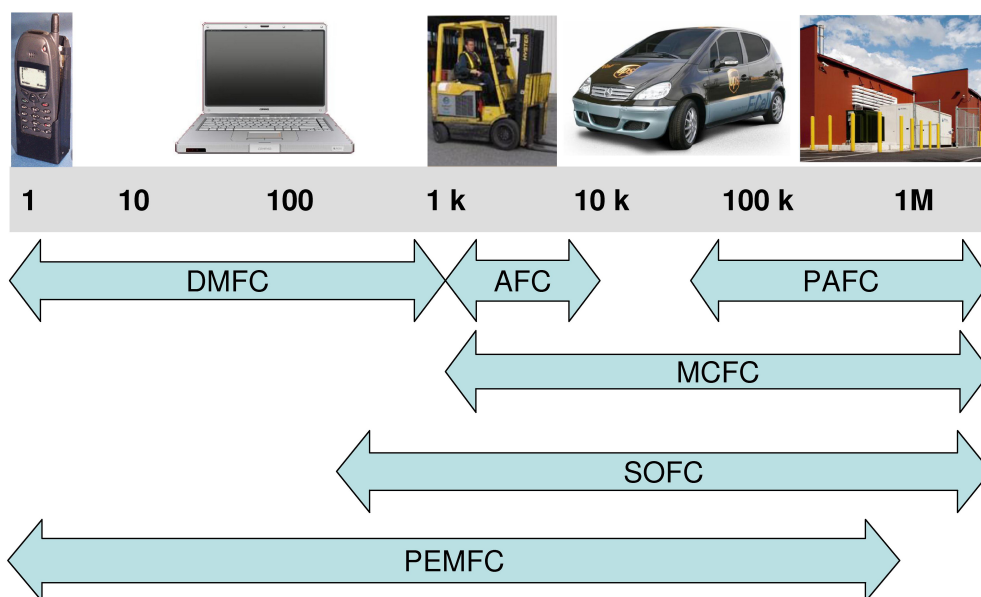


Figura 1.4: Rango de potencia que puede ser generado por cada tipo de celda y las aplicaciones asociadas [2].

Cada tipo de celda puede operar en un determinado rango de potencia (ver Figura 1.4) y tiene sus ventajas y desventajas, todos determinados por las características intrínsecas de la misma [2]. Así por ejemplo, las celdas de combustible alcalinas (AFC), las de ácido fosfórico (PAFC) y las de ácido polimérico (PEMFC), pueden operar a baja temperatura y son adecuadas para operaciones portátiles (teléfonos celulares, computadoras, etc.) y móviles (automóviles), pero requieren como combustible hidrógeno de alta pureza obtenido en un proceso de reformado externo. En cambio, las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) y las de óxido sólido (SOFC) pueden utilizar hidrocarburos como combustible mediante un proceso de reformado interno y son adecuadas para aplicaciones estacionarias, pero requieren de alta temperatura para operar. Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) tienen la ventaja que pueden funcionar directamente con metanol como combustible a bajas temperaturas, pero su rango de aplicación se encuentra acotado a las aplicaciones portátiles.

En la actualidad, el mercado de las celdas de combustible es aún incipiente y su expansión se ve limitada por su corta vida útil, su baja confiabilidad, su alto costo y la falta de familiaridad de los mercados con estos dispositivos [2]. Además, en el caso de las celdas que requieren hidrógeno para operar, la falta de infraestructura que permita el abastecimiento de ese combustible también limita su comercialización. Por ese motivo, son muy importantes los esfuerzos tendientes a mejorar el diseño y balance de planta<sup>3</sup> y a disminuir el costo de los componentes de las celdas sin perjudicar la vida útil y el rendimiento de las mismas.

<sup>3</sup>Se llama Balance de planta a todos los sistemas auxiliares de la celda que incluyen el suministro de reactivos, el manejo térmico y la evacuación de productos.

### 1.3. Las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

Las celdas de combustible de óxido sólido pueden generar potencia eléctrica en un amplio rango (ver Figura 1.4) y el calor producido puede ser utilizado en ciclos de co-generación con centrales térmicas. Además, pueden operar con combustibles fósiles como metano y monóxido de carbono, lo que las hace atractivas para su utilización en una etapa de transición entre éstos y el hidrógeno.

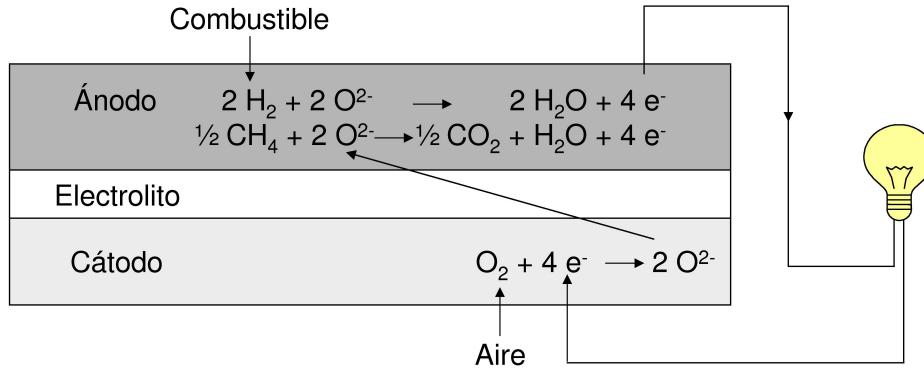


Figura 1.5: Principio de operación y flujo de carga de una SOFC [6].

En la Figura 1.5 se observa el principio de operación y el flujo de carga para una celda de combustible de óxido sólido. El oxígeno, tomado generalmente del aire, se reduce en el cátodo con los electrones provenientes del circuito externo. Luego, los iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) atraviesan el electrolito hacia el ánodo, donde se produce la oxidación del combustible y la liberación de electrones al circuito exterior.

Las SOFCs convencionales están fabricadas con cátodo de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM), ánodo de  $Ni-(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  (Ni-YSZ) y electrolito de  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  (YSZ). Estas celdas deben trabajar a temperaturas en el rango 800 - 1000 °C para permitir la difusión de los iones de oxígeno a través del electrolito [7] (ver Figura 1.6). Temperaturas de operación tan altas imponen el uso de costosos materiales de interconexión, como las cromitas de lantano ( $LaCrO_3$ ).

La utilización de electrolitos finos [8] y el desarrollo de nuevos materiales de electrolito, como el  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  (ver Figura 1.6), permite disminuir la temperatura de operación hasta el rango entre 500°C y 700°C [9]. Estas celdas son llamadas SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC) y permiten la utilización de interconectores de menor costo.

El voltaje de salida de una SOFC ( $E$ ) está dado por:

$$E = E_0 - (\Delta U_{Cátodo} + \Delta U_{Ánodo} + \Delta U_{Electrolito}) \quad (1.1)$$

donde  $E_0$  es voltaje de la celda a circuito abierto y  $\Delta U_{Cátodo}$ ,  $\Delta U_{Ánodo}$  y  $\Delta U_{Electrolito}$  son los sobrepotenciales en el cátodo, el ánodo y el electrolito, respectivamente.

A medida que disminuye la temperatura de operación, el voltaje de salida disminuye porque aumentan los sobrepotenciales de cada uno de sus componentes (ver Figura 1.7). Dado que el sobrepotencial catódico es el que más aumenta, el rendimiento de las IT-SOFCs se encuentra limitado principalmente por este sobrepotencial. Por lo tanto, es necesario mejorar el rendimiento electroquímico de los cátodos optimizando su microestructura y composición.



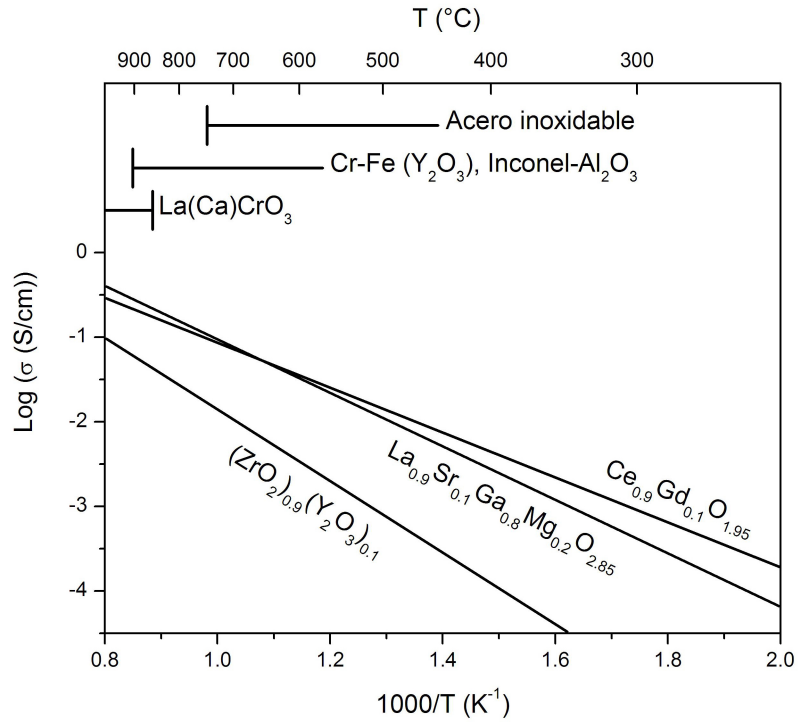


Figura 1.6: Conductividad específica en función de la inversa de la temperatura de algunos electrolitos para SOFC. También se señala el rango de temperatura en que pueden operar los distintos materiales de interconexión [5].

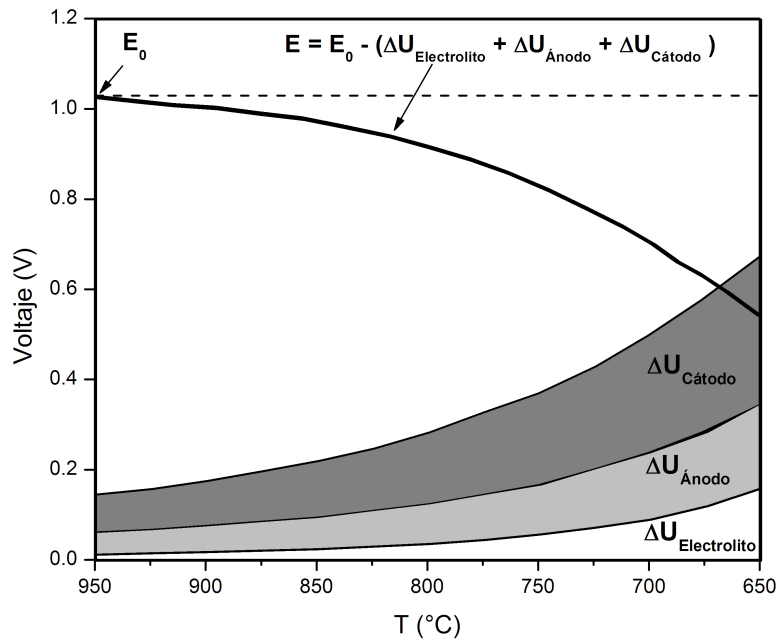


Figura 1.7: Voltaje de salida una SOFC ( $E$ ) y caídas de tensión correspondientes a cada componente de la misma ( $\Delta U_{Cátodo}$ ,  $\Delta U_{Ánodo}$  y  $\Delta U_{Electrolito}$ ) en función de la temperatura de trabajo [10].

## 1.4. Materiales para cátodos de SOFC

El rendimiento global de una celda de combustible está dado por:

$$\eta = nF(E_0 - I \times ASR_c)\alpha/\Delta H \quad (1.2)$$

donde  $\eta$  es el rendimiento global de la celda,  $n$  es el número de moles de electrones involucrados en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday,  $E_0$  es voltaje de la celda a circuito abierto,  $I$  es la corriente eléctrica generada por la celda,  $ASR_c$  es la resistencia de área específica (*Area Specific Resistance* - ASR) conjunta de los componentes de la celda (ánodo, cátodo y electrolito),  $\alpha$  es la fracción de combustible usado y  $\Delta H$  es el calor de la reacción de la celda completa. Además, el voltaje de salida de la celda también puede expresarse como:

$$E = E_0 - (\Delta U_{Cátodo} + \Delta U_{Ánodo} + \Delta U_{Electrolito}) \quad (1.3)$$

$$E = (E_0 - I \times ASR_c) \quad (1.4)$$

donde el término  $I \times ASR_c$  representa el sobrepotencial de todos los componentes de la celda, por lo que el valor de la ASR es representativo del sobrepotencial.

Aunque se han reportado densidades de energía de hasta 1 W/cm<sup>2</sup> obtenidas en ensayos de laboratorio, restricciones térmicas limitan el máximo de energía a 0.5 W/cm<sup>2</sup> con un porcentaje de utilización de combustible del 80-90 % [5]. En base a esta consideración, Skinner propone que si una celda genera una potencia de 0.5 W/cm<sup>2</sup> a un voltaje de circuito abierto de 1 V y una corriente de 0.7 A/cm<sup>2</sup>, entonces la máxima  $ASR_c$  permitida será:

$$ASR_c = (E_0 - E)/I \quad (1.5)$$

$$\Rightarrow ASR_c = 0,45 \Omega \text{cm}^2 \quad (1.6)$$

lo que correspondería a una ASR de 0.15  $\Omega \text{cm}^2$  para cada componente (ánodo, electrolito y cátodo).

De acuerdo a lo discutido en la sección anterior, la disminución del sobrepotencial catódico es un objetivo de importancia crítica en el desarrollo de las IT-SOFC. En ese sentido, existen dos estrategias para mejorar la respuesta del cátodo: el estudio de nuevas composiciones y la optimización de la microestructura (tamaño de partícula y de cristalita, porosidad, tortuosidad, área de contacto cátodo/electrolito, etc.). A continuación, se detallará específicamente en qué consiste cada una.

### 1.4.1. El rol de la composición

Las celdas convencionales utilizan un conductor electrónico como material de cátodo (LSM). En este caso, la reacción de reducción de oxígeno sólo puede ocurrir donde el oxígeno, el cátodo y el electrolito están en contacto para que los iones  $\text{O}^{2-}$  puedan pasar al electrolito. Esta zona se denomina *Triple Phase Boundary* - TPB y se encuentra esquematizada en la Figura 1.8(a). Los conductores mixtos pueden conducir electrones e iones por lo que la reacción de reducción de oxígeno puede ocurrir dentro del electrodo en una región continua a la interfase electrodo-oxígeno (ver Figura 1.8(b)), presentando mayor actividad catalítica que los conductores electrónicos puros para la reducción del oxígeno [11].

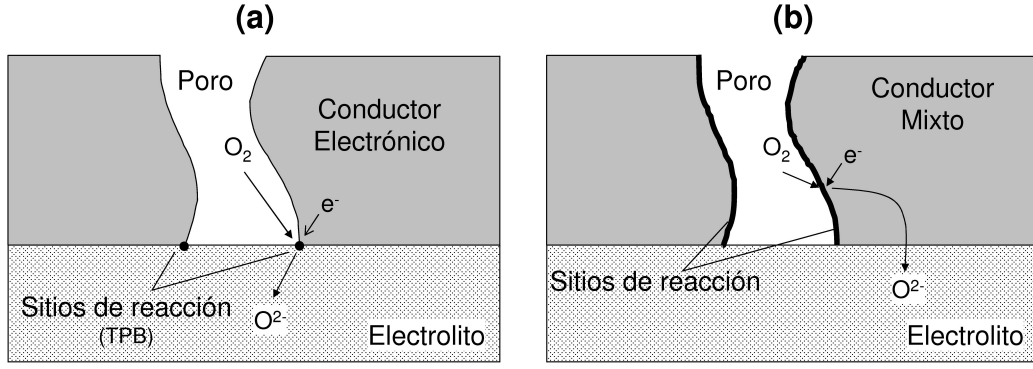


Figura 1.8: Ubicación de los sitios de reacción para la reducción de  $O_2$  en una SOFC en el caso que el material de cátodo sea (a) conductor electrónico y (b) conductor mixto.

El estudio de nuevas composiciones es la estrategia para disminuir el sobrepotencial catódico que más se encuentra desarrollada en la literatura [5, 12, 13]. Estas investigaciones se encuentran orientadas principalmente a tres tipos de óxidos: las perovskitas, los de estructura tipo  $K_2NiF_4$  y las perovskitas dobles, aunque también se orienta al diseño de compuestos del mismo material que el electrolito y de conductores electrónicos [14] o del mismo material que el electrolito y de conductores mixtos [15].

Las perovskitas de  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  son buenas candidatas para los cátodos de las IT-SOFC porque presentan alta conductividad electrónica e iónica [16, 17]. La fórmula general de las perovskitas es  $ABO_{3-\delta}$  y su estructura cristalina es tal que el sitio B se encuentra rodeado por un octaedro de oxígenos (ver la Figura 1.9(a)). En estos óxidos la conducción iónica se produce por difusión de vacancias, tal como se muestra en la Figura 1.9(b).

Dentro del sistema  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ , la tasa de permeación de oxígeno y la conductividad electrónica aumentan con el contenido de estroncio y/o cobalto [16–18]. Sin embargo, estos compuestos tienden a transformarse a una fase más ordenada (de estructura brownmillerita) en presencia de atmósferas con baja presión parcial de oxígeno, degradándose sus propiedades de transporte [19, 20] y su integridad mecánica [21]. A pesar de esto, estudios previos llevados a cabo en nuestro grupo muestran que la composición  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  no presenta transformaciones estructurales entre temperatura ambiente y 900 °C en atmósferas con presiones parciales de oxígeno entre  $10^{-5}$  y 1 atm [22, 23]. Por esta razón, se seleccionó la composición  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  para el estudio de la influencia de la microestructura sobre el rendimiento electroquímico de cátodos de SOFC realizado en esta tesis.

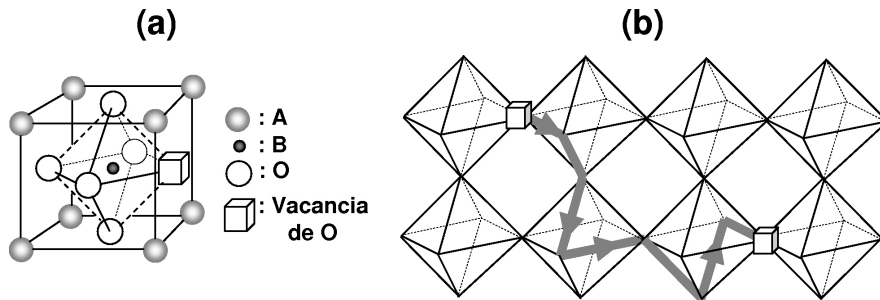


Figura 1.9: (a) Estructura atómica y (b) transporte de oxígeno en una perovskita conductora mixta del tipo  $ABO_{3-\delta}$  [11].

### 1.4.2. El rol de la microestructura

La estrategia de optimizar la microestructura de los cátodos para disminuir el sobrepotencial catódico no se encuentra tan ampliamente explorada como la búsqueda de nuevas composiciones, a pesar de que es un concepto ampliamente aceptado que la microestructura juega un papel tan o aún más importante que la composición en el rendimiento electroquímico. La razón de este hecho es probablemente que sería más fácil controlar de antemano la composición de los materiales que su microestructura, lo que permite al investigador diseñar la sistemática del estudio y observar de manera directa la influencia de la composición sobre las propiedades electroquímicas del material. En cambio, en los estudios sobre la microestructura el proceso es más engorroso ya que involucra una primera etapa donde se debe estudiar la influencia de los parámetros de síntesis en la microestructura, para luego estudiar las propiedades electroquímicas de los materiales cuya microestructura sea de interés, y finalmente correlacionar los parámetros de síntesis, las características microestructurales y las propiedades electroquímicas.

En general, los estudios sobre el rol de la microestructura en el rendimiento catódico se orientan a la variación del tamaño de partícula, del tamaño de cristalita y del área superficial. Esto se logra, en la mayoría de los casos, variando la temperatura de síntesis, los parámetros de deposición de cada técnica en particular o las características de los polvos de partida utilizados para preparar los cátodos [24–27].

El uso de cátodos nanoestructurados con alta relación área/volumen mejoraría la actividad catalítica de los mismos para la reacción de reducción de oxígeno y el rendimiento de la celda [12]. Sin embargo, existen algunos factores que dificultan su obtención. Por un lado, los óxidos utilizados como material de cátodo en las SOFC son cerámicos que involucran altas temperaturas de formación de fase y los tamaños de partícula obtenidos generalmente se encuentran en el rango entre los cientos de nanómetros a unos pocos micrones [27, 28]. Por otro lado, los cátodos deben ser química, estructural y morfológicamente estables en las condiciones de operación de las celdas (temperatura y atmósfera). En los últimos años, se desarrollaron diferentes rutas químicas (la mayoría derivadas del método de Pechini) a fin de disminuir la temperatura de síntesis de los materiales y de obtener partículas de menor tamaño y mayor área superficial con dominios monocristalinos de unas pocas decenas de nanómetros [29–33]. Sin embargo, la caracterización realizada sobre los polvos y los cátodos obtenidos se limita sólo a la morfología sin profundizar en el estudio de la nano/microestructura del material. En ese sentido, el objetivo de esta tesis es la caracterización de la nano/microestructura de los cátodos de la manera más exhaustiva posible y el estudio de su relación con las propiedades electroquímicas de los mismos.

## 1.5. Principales contribuciones de esta tesis

El aporte más importante de esta tesis es el desarrollo de cátodos de alto rendimiento para celdas de combustible de óxido de temperatura intermedia (IT-SOFC). Tal como se describe en el presente capítulo, el desarrollo de las IT-SOFC contribuiría a la implementación del hidrógeno en conjunto con las fuentes renovables de energía para reemplazar a los combustibles fósiles, los cuales son no renovables y nocivos para el medio ambiente.

Los métodos de preparación de polvos utilizados en esta tesis están descritos en el Capítulo 2, e incluyen la técnica de *Spray Pyrolysis*, el método químico de Acetatos y un nuevo método químico basado en acetyl acetona y hexametilentetramina (Método de HMTA) que

fue desarrollado en el transcurso de esta tesis. Esta nueva ruta química permitió la obtención de polvos nanoestructurados de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . También en el Capítulo 2 se detallan el método de fabricación de los cátodos y las características particulares de las distintas técnicas que hicieron posible la caracterización de los polvos y cátodos obtenidos.

A fin de evaluar el rendimiento de los cátodos, se determinó la ASR en aire en el rango de temperaturas entre 400 y 700 °C (Capítulo 3). Los cátodos fabricados con los polvos preparados por HMTA presentan una ASR aún menor que la del mejor cátodo reportado en la literatura para IT-SOFC ( $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  - BSCFO [1]), siendo éste el aporte más significativo de esta tesis.

Estos resultados sólo pueden atribuirse a la óptima nano/microestructura de los cátodos, ya que los valores de ASR son hasta más de dos órdenes de magnitud menores que los reportados para cátodos con composición y morfología similares preparados por otros métodos. A fin de determinar la influencia de la microestructura en el rendimiento electroquímico de los cátodos, se estudió la reacción de reducción de oxígeno por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, tal como se detalla en el Capítulo 4.

El Capítulo 5 trata sobre la estabilidad estructural de los polvos preparados por Acetatos y HMTA en el rango de temperatura entre 20°C y 600°C en atmósferas reductoras. Cabe destacar que aunque el cátodo de una SOFC generalmente no se encuentra expuesto a atmósferas reductoras durante la operación de la celda, el estudio reportado en este capítulo permitió un mejor entendimiento de las características de los materiales estudiados.

Finalmente, el comportamiento de los cátodos en un período de funcionamiento continuo de 1000 horas en aire a una temperatura de 500°C es evaluado en el Capítulo 6, como así también la posible aplicación práctica de los mismos.



# Capítulo 2

## Detalles experimentales

En este Capítulo se detallan los procedimientos experimentales empleados para la preparación y caracterización de las muestras estudiadas en esta tesis. Sólo se mencionan los fundamentos básicos necesarios para entender los resultados obtenidos. Más información puede ser encontrada en las referencias citadas.

### 2.1. Síntesis de materiales

#### 2.1.1. Síntesis del polvo de LSCFO

##### Métodos químicos

El polvo de  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCFO) se preparó siguiendo dos rutas químicas diferentes: el método de Acetatos [34] y el método de HMTA [35]. En las figuras 2.1(a) y (b) se muestran los diagramas de flujo correspondientes a cada método.

Ambos métodos consisten en cuatro etapas principales:

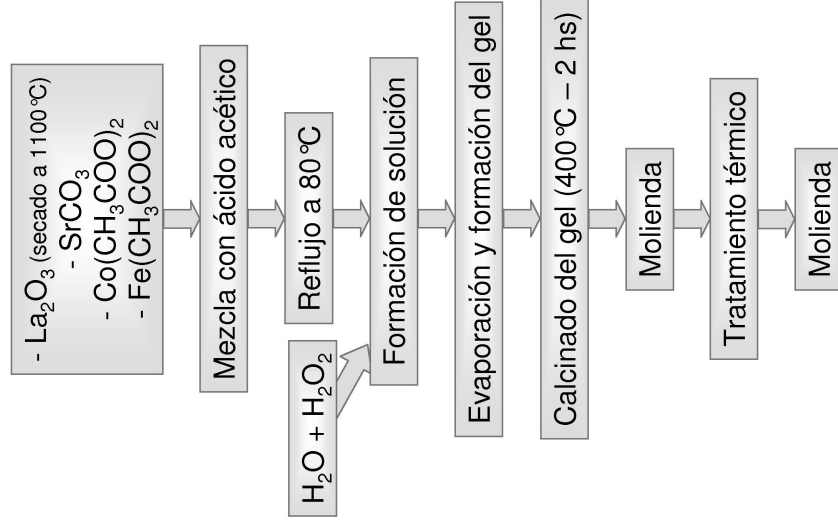
1. Preparación de la solución
2. Evaporación de la solución y formación del gel
3. Calcinado del gel
4. Tratamiento térmico del gel calcinado

Las etapas 2, 3 y 4 son iguales para los dos métodos con excepción de la temperatura del tratamiento térmico del punto 4. La principal diferencia entre estos métodos radica en la preparación de la solución, aunque en ambos casos, se parte de cantidades estequiométricas de polvos comerciales de óxido de lantano (III) ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )<sup>1</sup>, carbonato de estroncio ( $\text{SrCO}_3$ ) y acetatos de cobalto y hierro ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , respectivamente). En la etapa final del trabajo experimental llevado a cabo en esta tesis, se encontraron evidencias de una disminución en las moléculas de agua contenidas por el acetato de cobalto tetrahidratado utilizado como precursor. Este deterioro inadvertido produjo una sobreesti-

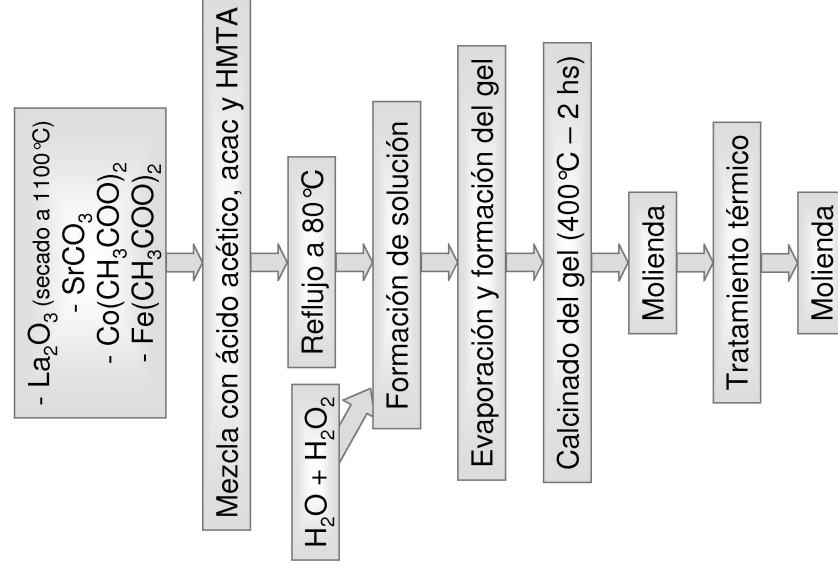
---

<sup>1</sup>El óxido de lantano (III) tiende a formar hidróxidos y carbonatos en contacto con el ambiente, por lo que este precursor fue secado previamente a 1100 °C, enfriado en vacío y pesado inmediatamente a fin de minimizar los errores en la pesada.

### (a) Método de Acetatos



### (b) Método de HMTA



### (c) Arreglo experimental

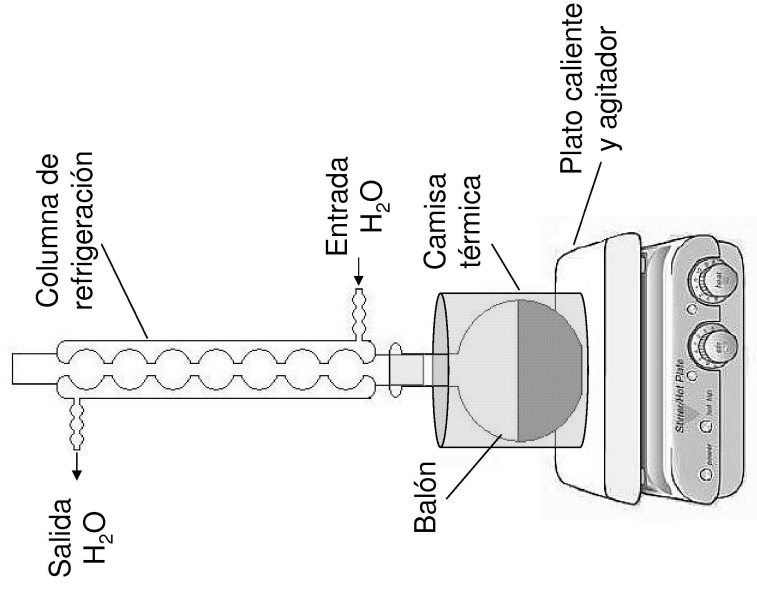


Figura 2.1: (a) y (b): Diagrama de flujo de los métodos de Acetatos y HMTA, respectivamente. (c) Esquema del arreglo experimental utilizado.



mación de la cantidad estequiométrica de acetato de cobalto necesaria, y la consecuente formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a causa del exceso de iones cobalto en la solución. Por lo tanto se concluyó que es necesario realizar una caracterización periódica del acetato de cobalto con las técnicas de termogravimetría [36] o difracción de Rayos X, a fin de evitar la formación indeseada de dicho óxido. De todas maneras, cabe destacar que en la mayoría de los casos el porcentaje en peso de óxido de cobalto no superó el 2 % y que no se encontraron evidencias que demuestren que las características microestructurales y electroquímicas de los polvos y los cátodos estudiados sean influenciadas por la presencia del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

El método de Acetatos es un proceso de sol-gel [34]. Consiste en mezclar los precursores inorgánicos con ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y calentar hasta  $\sim 80^\circ\text{C}$ , utilizando el arreglo experimental esquematizado en la Figura 2.1(c). El balón con los reactivos se coloca sobre un plato caliente rodeado de una camisa térmica para lograr una distribución uniforme del calor. A la salida del balón se coloca una columna de reflujo refrigerada externamente con agua. En el interior de la columna se condensan los vapores provenientes del balón, los cuales caen por gravedad dentro del mismo. Este estado se denomina reflujo y una vez alcanzado, se procede a la adición de agua oxigenada y agua destilada. El estado de reflujo es mantenido hasta que se forma una solución.

La ruta de HMTA, en cambio, se deriva del método de Pechini [37] y se desarrolló durante el transcurso de esta tesis en base a dos métodos previamente conocidos: el de Acetatos [34] y el desarrollado por Gaudon *et al* [31–33]. Se diferencia en el método de Acetatos en que los precursores inorgánicos se mezclan con una solución de ácido acético, acetil acetona (acac) y hexametilentetramina (HMTA). La relación entre componentes orgánicos e inorgánicos se define como  $C_o/C_i$  y se fijó en 3.1, donde  $C_o = C_{\text{HMTA}} = C_{\text{acac}}$  y  $C_i = C_{\text{La}^{+3}} + C_{\text{Sr}^{+2}} = C_{\text{Co}^{+2}} + C_{\text{Fe}^{+2}}$ . El ácido acético actúa como solvente, la acetilacetona como agente quelante y el HMTA como precursor polimérico. Estos precursores facilitan las reacciones de policondensación y poliesterificación, formándose una red de polímeros metal-orgánicos.

El método desarrollado por Gaudon *et al* [31–33] es atractivo porque permite obtener películas con diferente tamaño de partícula, siendo éste último menor cuando mayor es la relación  $C_o/C_i$  [31]. Esta ruta utiliza principalmente nitratos como sales precursoras, las cuales son disueltas en agua y luego mezcladas con la solución de ácido acético, acetil acetona y HMTA. En nuestro caso, el óxido de lantano y el carbonato de estroncio son insolubles en agua por lo que era imposible aplicar el método de Gaudon *et al* directamente utilizando estos precursores. La contribución que se realizó en esta tesis fue la de combinar ambos métodos logrando una variante novedosa los mismos. Es importante notar que la complejidad de los procesos involucrados no permitían deducir previamente los resultados en la síntesis del óxido complejo de  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ni las características de su microestructura.

Una vez que se obtiene la solución siguiendo cualquiera de las rutas de detalladas más arriba (Acetatos o HMTA), se procede a la evaporación de la misma dentro de un cristallizador hasta que se forma un gel transparente. A continuación, este gel es calcinado a  $400^\circ\text{C}$  durante dos horas. Luego, se muele en un mortero de ágata, se prensa axialmente para formar pastillas, y se trata térmicamente. Finalmente, las pastillas se muelen en un molino de bolas para obtener el polvo de LSCFO. Para cada método se estudiaron dos muestras de polvos tratadas térmicamente a dos temperaturas diferentes: la mínima necesaria para la formación de la fase LSCFO y otra ligeramente inferior (ver Tabla 2.1).

Muestra	Método de preparación	Temperatura de síntesis (°C)
A800	Acetatos	800
A900	Acetatos	900
H750	HMTA	750
H800	HMTA	800

Tabla 2.1: Método de preparación y temperatura de síntesis de los polvos preparados por métodos químicos estudiados en esta tesis

### Método de *Spray Pyrolysis*

El método de *Spray Pyrolysis* es una técnica de síntesis que consiste en la obtención de finas gotas a partir de la atomización de una solución precursora por medio de un generador ultrasónico. El aerosol obtenido es transportado a través de un horno donde se produce el proceso de *pyrolysis*, produciéndose la descomposición de los componentes orgánicos. Este método permite obtener partículas químicamente homogéneas, con diámetros entre cientos de nanómetros y varios micrones, forma esférica y compuestas de granos nanométricos [38–40]. Esta técnica también es atractiva porque la morfología del polvo obtenido (tamaño de partícula y cristalita, porosidad y rugosidad superficial, etc.) puede controlarse variando los parámetros de síntesis como temperatura, flujo de gas portador, frecuencia de atomización y concentración de la solución [38].

Aunque en la literatura se encuentran varios trabajos reportados sobre películas finas de LSCFO preparadas por *Electrostatic Spray Deposition* o *Spray Pyrolysis*, el trabajo desarrollado en esta tesis [41] es el primero donde se reportan las características microestructurales y electroquímicas de cátodos de LSCFO fabricados en base a polvos preparados por esta técnica. La síntesis de los polvos fue realizada en el *Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces*, ENSEEG-INP de Grenoble, Francia con la colaboración de las Dras. Elisabeth Djurado y Cécile Rossignol.

En la Figura 2.2 se muestra un esquema del arreglo experimental utilizado. Como solución precursora se utilizaron cantidades estequiométricas de los nitratos  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disueltos en agua destilada. La concentración de cationes se fijó de tal manera que  $C_{\text{La}+3} + C_{\text{Sr}+2} = C_{\text{Co}+2} + C_{\text{Fe}+3} = 0.025\text{M}$ . Cabe aclarar que se observaron signos de envejecimiento en la solución (formación de precipitados) después de 24 horas desde la preparación, por lo que se tomó la precaución de utilizar soluciones recién preparadas para la síntesis de los polvos. La solución de  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  fue atomizada en un generador ultrasónico a una frecuencia de 1.3 MHz. Es importante que los cerámicos piezoeléctricos del generador ultrasónico permanezcan cubiertos con líquido para evitar su rotura; por tal motivo, la solución fue alimentada continuamente a través de una bureta. El aerosol producido fue transportado por una mezcla gaseosa 80 %  $\text{N}_2$  - 20 %  $\text{O}_2$  con un flujo de 6 L/min a través de un horno tubular de tres zonas calentado a 800 °C. Finalmente, los polvos fueron colectados a la salida del horno en un receptor electrostático. Este receptor consta de un receptáculo metálico que contiene un alambre de Mo suspendido en su interior. Mientras que el receptáculo se encuentra conectado a tierra, el alambre tiene un potencial de 10 kV. El tubo de cuarzo ubicado a la salida del horno y en cuyo interior se encuentra el colector electrostático debe estar rodeado por una cinta calefactora para evitar la condensación de los vapores salientes del horno. Estos vapores son extraídos al exterior por medio de una manguera y bajo campana extractora.

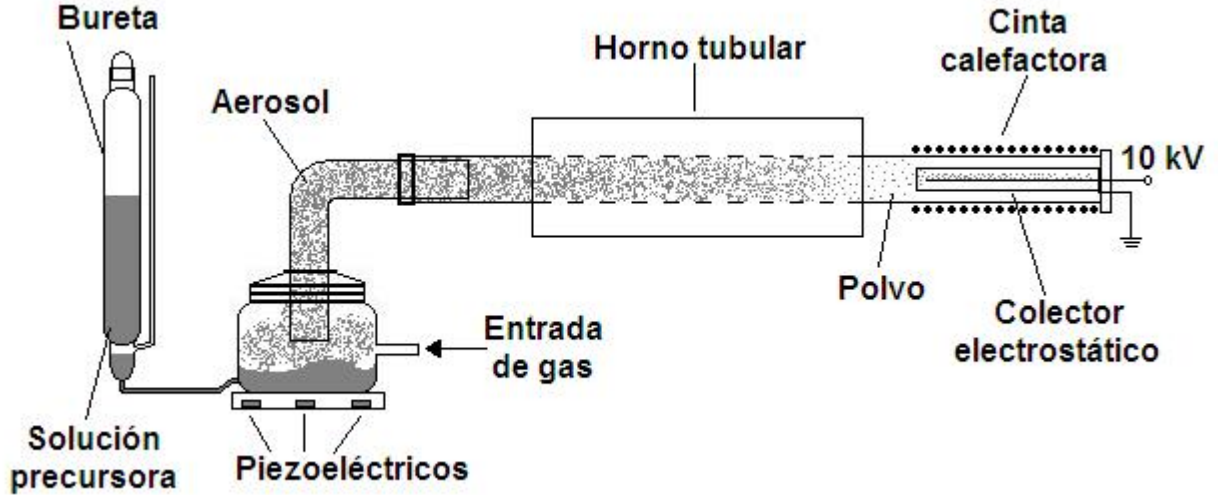


Figura 2.2: Esquema del arreglo experimental utilizado para preparar el polvo de LSCFO por la técnica de *Spray Pyrolysis*.

### 2.1.2. Síntesis del electrolito de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$

Los sustratos densos de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) fueron preparados a partir de polvos comerciales de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (Praxair) prensado axialmente para formar pastillas de 12,5 mm de diámetro y 2 mm de espesor aproximadamente. Estas pastillas fueron sinterizadas en aire a 1350 °C durante 12 hs. Pequeñas cantidades de Polyethylene glycol (PEG) fueron adicionadas antes del prensado para mejorar la sinterización de los sustratos. Luego del sinterizado, las pastillas fueron pulidas manualmente utilizando lija al agua.

La etapa de pulido es crucial para la reproducibilidad de las películas depositadas posteriormente por *Spin Coating*, ya que la rugosidad del sustrato afecta directamente la adherencia de la película. La calidad del pulido fue controlada visualmente durante el transcurso de esta tesis pero es recomendable que en el futuro se efectúe una caracterización sistemática de la rugosidad de los sustratos mediante la técnica de perfilometría. Asimismo, el uso de pulidoras automáticas contribuiría a mejorar la reproducibilidad de esta etapa del proceso.

### 2.1.3. Deposición de películas

Para depositar los cátodos de LSCFO se prepararon tres pinturas distintas a partir de los polvos obtenidos por Acetatos (A800), HMTA (H750) (ver Tabla 2.1) y *Spray Pyrolysis*. La composición en peso utilizada fue la misma para las tres pinturas, de acuerdo a las siguientes proporciones: 35 % de polvo de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ; 23,6 % de terpineol; 38,8 % de alcohol isopropílico; 1,7 % de polyvinil butiral (PVB) y 0,9 % de polyvinil pirrolidona (PVP). Esta composición fue seleccionada en base a un estudio previo llevado a cabo para películas de LSCFO depositadas por *Dip Coating* [42].

Las pinturas obtenidas fueron depositadas sobre electrolitos de GDC por medio de la técnica de *Spin Coating* utilizando un *Spin Coater* de fabricación casera. Este método consiste en dejar caer cierta cantidad de pintura sobre un sustrato que gira a una velocidad constante (ver Figura 2.3(a)). El espesor de la capa obtenida es directamente proporcional a

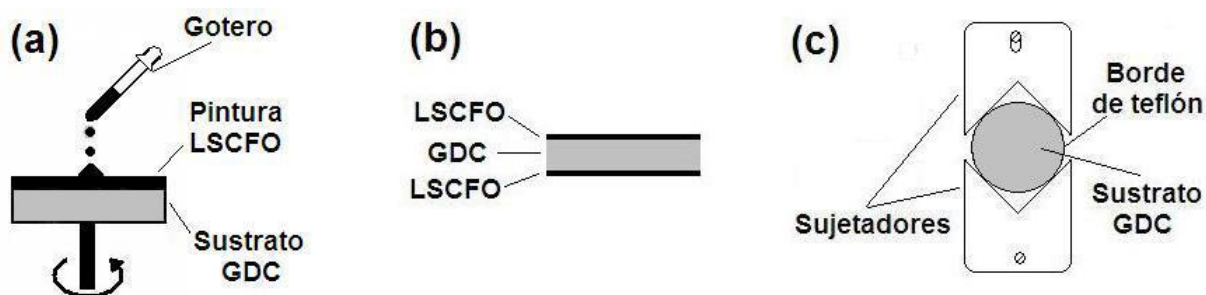


Figura 2.3: Esquemas (a) del proceso de Spin Coating, (b) de las celdas simétricas de LSCFO/GDC/LSCFO obtenidas, y (c) de los sujetadores utilizados.

la densidad de la pintura depositada e inversamente proporcional a la velocidad y al tiempo de giro. La técnica de *Spin Coating* es un método de bajo costo y fácilmente escalable, ya que la mayoría de los *Spin Coaters* comerciales soporta sustratos de hasta 6 pulgadas ( $\sim 15$  cm) de diámetro o aún más.

Para obtener las películas de LSCFO se depositaron, en cada cara del sustrato de GDC, cierto número de capas de pintura (ver Tabla 2.2) con una velocidad de rotación del sustrato de 4.000 r.p.m. durante 20 segundos, obteniéndose celdas simétricas como la mostrada en la Figura 2.3(b). Luego de depositar cada capa, se secó en la mufla a  $\sim 130$  °C por 10 min. Las celdas obtenidas después de depositar todas las capas de ambas caras fueron tratadas térmicamente en las condiciones resumidas en la Tabla 2.2, a fin de completar la formación de la fase de LSCFO y lograr la adherencia entre el cátodo y el electrolito.

Usualmente, la técnica de *Spin Coating* se utiliza para la aplicación de resinas fotosensibles en el proceso de fabricación de máscaras para litografía. Los sustratos usados generalmente son de poco peso y además se requiere el depósito en sólo una de las caras; por este motivo, la sujeción del sustrato se realiza succionándolo por medio de un sistema de vacío o adhiriéndolo al cabezal rotante con un pegamento. En el caso de la fabricación las celdas simétricas, el primer método de sujeción no puede ser utilizado porque el peso del sustrato es excesivo, mientras que el segundo método tampoco puede aplicarse porque el pegamento dañaría la película depositada en la cara opuesta. Estos inconvenientes fueron resueltos utilizando los sujetadores de chapa mostrados en la Figura 2.3(c), los cuales fueron diseñado por el Sr. Carlos Talauer del Grupo de Servicios de Ingeniería del TEMADI. Estos sujetadores se fijan mediante tornillos al cabezal rotante del *Spin Coater* y su posición puede ajustarse al diámetro del sustrato, sosteniéndolo tangencialmente por sus bordes. Con el fin de evitar el depósito de pintura en los bordes del sustrato y el consecuente contacto eléctrico entre ambos cátodos, se cubrió el borde con varias capas de teflón. Lo mismo se hizo una vez depositadas todas las capas de una misma cara y antes de depositar las capas de la siguiente con el propósito de proteger la primera película depositada.

Método de preparación del polvo	Nº de capas	Tratamiento térmico
<i>Spray Pyrolysis</i>	1	800°C - 1 h
Acetatos	4	900°C - 6 hs
HMTA	4	800°C - 6 hs

Tabla 2.2: Número de capas depositadas en cada cara y tratamiento térmico para los cátodos preparados por *Spray Pyrolysis*, Acetatos y HMTA.

## 2.2. Técnicas de caracterización

### 2.2.1. Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG/DTA)

La técnica de termogravimetría (TG) permite registrar los cambios de masa en una muestra que es sometida a un tratamiento térmico, mientras que el análisis diferencial térmico (*Differential Thermal Analysis* - DTA) permite registrar el flujo de calor desde/hacia la muestra durante el tratamiento térmico [43]. En ambas técnicas se utiliza una muestra de referencia que es sometida simultáneamente al mismo tratamiento térmico que la muestra.

La técnica de TG/DTA se aplicó para la identificación de posibles fases residuales o intermedias en polvos preparados por la técnica de *Spray Pyrolysis* durante el transcurso de esta tesis. El análisis fue llevado a cabo en una termobalanza *Netzsch STA 409 PC/PG* en atmósfera de aire, calentando la muestra hasta 1000°C con una rampa de 10 °C/min y usando una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como referencia. Las mediciones se realizaron en el *Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces*, ENSEEG-INP de Grenoble, Francia.

### 2.2.2. Determinación del área superficial por BET

Las técnicas de fisisorción permiten la determinación de parámetros morfológicos como el área superficial o específica, tamaño de poro y porcentaje de porosidad [44]. Consisten en poner a la muestra en contacto con un gas inerte a presión, esperar la estabilización de la presión y estimar la cantidad de gas adsorbido en la superficie de la muestra. El gas adsorbido a cada presión manteniendo la temperatura constante define una isoterma de adsorción. El método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) permite modelar isotermas de adsorción considerando un cubrimiento de la superficie con múltiples capas de moléculas de gas y estimar el área superficial de la muestra. Antes de efectuar el experimento es importante desgasificar la superficie con un procedimiento que incluye el calentamiento en vacío o bajo flujo de un gas.

En esta tesis, se determinó el área superficial de los polvos preparados por *Spray Pyrolysis*, Acetatos y HMTA usando el método de BET. Las mediciones correspondientes fueron realizadas por el técnico Gustavo Pastrana del CAB usando un equipo *Flow Sorb II 2300* de *Micromeritics*. El proceso de desgasado consistió en calentar la muestra hasta  $\sim 250$  °C en una atmósfera de gas inerte por al menos 8 horas. Para realizar las mediciones se utilizó gas kriptón, tomándose seis puntos. Cabe aclarar que el error reportado es el estimado por el *software* empleado para la determinación del área. Sin embargo, dado que las mediciones se realizaron con poca cantidad de muestra ( $\sim 200$  mg), es probable que el error verdadero sea mayor debido a otras fuentes de error como por ejemplo el error de pesada.

### 2.2.3. Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción de Rayos X puede aportar información sobre las fases presentes en una muestra, su proporción en peso, sus efectos microestructurales (tamaño de cristalita y tensiones) y su grado de texturación [45, 46]. Esta técnica consiste en hacer incidir sobre un cristal radiación electromagnética con una longitud de onda del orden de la distancia existente entre los planos atómicos del cristal, y registrar la intensidad de la onda difractada en función del ángulo entre el haz incidente y el difractado. Las condiciones para las cuales

se produce la difracción pueden expresarse mediante la ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\Theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.1)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos ( $hkl$ ),  $\Theta_{hkl}$  es el ángulo entre el haz incidente y los planos ( $hkl$ ),  $n$  es un número entero, y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz X incidente.

La intensidad del haz difractado depende de varios factores y puede expresarse como:

$$I_{hkl,j} = SM_{hkl}L_{hkl}P_{hkl}A|F_{hkl}^2| \quad (2.2)$$

donde:

$I_{hkl,j}$  es la intensidad difractada correspondiente a la familia de planos  $hkl$  de la fase  $j$ ;

$S$  es una constante que depende de parámetros instrumentales y de la fracción volumétrica de la fase  $j$ ;

$M_{hkl}$  es el factor de multiplicidad que depende de cuántos planos equivalentes constituyen la familia de planos;

$L_{hkl}$  es el factor de Lorentz, que depende de la geometría utilizada para realizar el experimento y de la probabilidad de que existan cristales en condición de difracción;

$P_{hkl}$  es el factor de polarización de la radiación incidente;

$A$  es el coeficiente de absorción; y

$F_{hkl}$  es el factor de estructura, el cual es una medida de la intensidad difractada por todos los átomos contenidos en una celda unitaria del cristal bajo estudio y depende del tipo de átomos, de sus posiciones dentro de la celda y del plano considerado.

Los cristales son arreglos ordenados de átomos de largo alcance. Las posiciones de todos los átomos de la celda pueden reproducirse aplicando operaciones de simetría (traslaciones, rotaciones, reflexiones respecto a un plano, etc.). Todas las estructuras cristalinas que existen en la naturaleza pueden representarse mediante alguno de los 230 posibles grupos espaciales, cada uno de los cuales está caracterizado por los elementos de simetría que posee. Algunas condiciones de simetría producen que las ondas dispersadas individualmente por cada átomo del cristal interfieran de manera destructiva. En ese caso, el factor de estructura y la intensidad difractada se anulan, siendo ésta una extinción sistemática característica del grupo espacial independientemente del tipo de átomos que componen el cristal.

En el caso de las celdas de combustible de óxido sólido, la identificación de las fases presentes en cada uno de sus componentes es muy importante, ya que las propiedades de los mismos dependen de la estructura cristalina. Por ejemplo, la conductividad electrónica y la permeabilidad de oxígeno de las perovskitas del sistema LSCFO disminuye al producirse una transición a la fase brownmillerita asociada con un ordenamiento de las vacancias de oxígeno [19, 22, 23]. Así mismo, la formación de fases aislantes espurias en la interfase cátodo/electrolito deteriora el rendimiento de la celda [11]. En ese sentido, la técnica de difracción de Rayos X es una herramienta útil para la identificación de las fases cristalográficas presentes en una muestra. Los difractogramas obtenidos al irradiar cierto material presentan picos cuya posición depende de la longitud de onda incidente y de las distancias interplanares, y cuya intensidad depende de la simetría del cristal, del tipo de átomos que lo componen y de las posiciones de dichos átomos; por lo que existe un difractograma característico para cada fase cristalográfica. De esta manera, se pueden identificar fases desconocidas comparando el correspondiente difractograma de Rayos X con otros reportados previamente, tal como se muestra en el Capítulo 3. Si la fase en estudio no puede ser correlacionada con ninguna fase reportada previamente (como la estudiada en el Capítulo 5), el análisis del patrón de

difracción aporta información valiosa para la identificación del grupo espacial y la resolución de la estructura cristalina.

Una técnica muy útil para el análisis de los datos de difracción de Rayos X es el método Rietveld [47]. Esencialmente consiste en un refinamiento por el método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste entre el difractograma experimental y el patrón de difracción calculado. Las intensidades calculadas pueden expresarse como:

$$y_{ci} = \sum_j \sum_{hkl} I_{hkl,j} \Omega(2\Theta_i - 2\Theta_{hkl}) O_{hkl} + y_{bi} \quad (2.3)$$

donde  $y_{ci}$  es la intensidad calculada para el paso  $i$ ;  $I_{hkl,j}$  es la intensidad de la reflexión  $hkl$  de la fase  $j$  (ver ecuación 2.3);  $\Omega(2\Theta_i - 2\Theta_{hkl})$  es la función que modela el perfil de la línea;  $O_{hkl}$  es la función de orientación preferencial; y  $y_{bi}$  es la intensidad de fondo.

El método Rietveld tiene la desventaja que se necesita tener un modelo de la estructura cristalina bastante cercano al real antes de comenzar el refinamiento. Sin embargo, este método puede aportar información muy valiosa como parámetros de red, posiciones atómicas, factores de ocupación, factores de temperatura, cuantificación de las fases presentes, tamaño de cristalita y microtensiones.

Si no se cuenta con un modelo acabado de la estructura cristalina, también se puede extraer información de la aplicación del refinamiento de Le Bail [48]. Este método sólo requiere el conocimiento previo de los efectos ópticos, geométricos e instrumentales del experimento y los parámetros de red aproximados de la fase estudiada. Además, el proceso de refinamiento es más sencillo y el tiempo computacional es menor ya que no se calculan los factores de estructura. El método consiste en ajustar individualmente la intensidad de las reflexiones permitidas por los elementos de simetría del grupo espacial propuesto. Este tipo de refinamiento permite estimar los parámetros de red y los parámetros microestructurales (tamaño de cristalita y microtensiones). Sin embargo, los resultados obtenidos deben interpretarse con cierta cautela ya que un buen ajuste obtenido con determinado grupo espacial no implica que sea posible acomodar los átomos necesarios para obtener un número entero de fórmulas unidad en las posiciones atómicas disponibles en ese grupo. Además, cuántas más reflexiones permitidas tenga el grupo espacial propuesto, es menos confiable el ajuste de los parámetros de red y de los parámetros microestructurales debido a la dificultad para resolver la contribución de cada reflexión.

Los difractogramas utilizados para los refinamientos de Rietveld y de Le Bail fueron colectados en un difractómetro *Phillips PW 3710* con ánodo de Cu, en el rango  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 14 segundos por paso. Los refinamientos se llevaron a cabo utilizando el programa *FullProf Suite* [49, 50]. El tamaño de cristalita de los polvos y los cátodos fue determinado usando un modelo isotrópico de acuerdo al análisis microestructural implementado en dicho programa. El perfil de línea instrumental fue estimado a partir de un refinamiento de Le Bail de un difractograma correspondiente a un patrón comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  *NIST 1976a* colectado en el rango  $17^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 12 segundos por paso. El fondo del difractograma se ajustó con una función polinomial. En todos los casos, el perfil de línea se modeló con una función de Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt convolucionada con asimetría de divergencia axial. Los difractogramas correspondientes a celdas simétricas de LSCFO/GDC/LSCFO se colectaron exponiendo al haz incidente la superficie de uno de los cátodos, por lo que en el refinamiento se tuvo en cuenta las diferencias de altura entre el cátodo y el electrolito y la absorción del haz incidente por parte del cátodo.

Tanto para el método Rietveld como para el de Le Bail, la calidad del ajuste fue evaluada

mediante los siguientes parámetros:

- Factor de perfil pesado  $R_{wp}$ :

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_{oi} - y_{ci}]^2}{\sum_i w_i [y_{oi}]^2} \right\}^{1/2} \quad (2.4)$$

- Bondad del ajuste  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \left\{ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right\}^2 \quad (2.5)$$

$$\text{con } R_{exp} = 100 \left\{ \frac{(N-P+C)}{\sum_i w_i [y_{oi}]^2} \right\}^{1/2}$$

- Factor de Bragg  $R_B$ :

$$R_B = 100 \left\{ \frac{\sum_{hkl} |y_{o,hkl} - y_{c,hkl}|}{\sum_{hkl} |y_{o,hkl}|} \right\} \quad (2.6)$$

- Factor cristalográfico  $R_F$ :

$$R_F = 100 \left\{ \frac{\sum_{hkl} |F_{o,hkl} - F_{c,hkl}|}{\sum_{hkl} |F_{o,hkl}|} \right\} \quad (2.7)$$

donde  $w_i$  es una función de peso igual a la inversa de la variancia de la intensidad observada,  $y_{oi}$  es la intensidad neta (sin contar el fondo) observada en el paso  $i$ ,  $y_{ci}$  es la intensidad neta calculada en el paso  $i$ ,  $N - P + C$  es el número de grados de libertad,  $y_{o,hkl}$  es la intensidad observada para la reflexión  $hkl$ ,  $y_{c,hkl}$  es la intensidad calculada para la reflexión  $hkl$ ,  $F_{o,hkl}$  es el factor de estructura observado para la reflexión  $hkl$ , y  $F_{c,hkl}$  es el factor de estructura calculado para la reflexión  $hkl$ .

La técnica de difracción de Rayos X también permite, mediante experimentos in-situ, la identificación de fases intermedias en el proceso de formación de una fase determinada y el estudio de la estabilidad estructural de un compuesto en función de la temperatura y la atmósfera.

En esta tesis se estudió el proceso de formación de fase de los polvos preparados por métodos químicos (Acetatos y HMTA) mediante experimentos in-situ de difracción de Rayos X llevados a cabo en una cámara de alta temperatura *Annton Paar HTK-10* montada en un difractómetro *Phillips PW 3710*. La muestra se calentó utilizando una cinta de Pt con una rampa de  $\sim 5$  °C/min. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se esperó un lapso de 20 minutos antes de coleccionar el espectro para permitir su estabilización. Los picos correspondientes al Pt se utilizaron como patrón interno para calibrar el corrimiento en  $2\theta$  debido a la diferencia de temperatura en que se realizaron los distintos difractogramas. Los experimentos se realizaron bajo un flujo de aire impulsado por una bomba, a fin de evitar cambios locales en la presión parcial de oxígeno dentro la cámara durante el proceso de formación de



fase. Se tomaron espectros en el rango  $30^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 1 segundo por paso, totalizando un tiempo de medición de  $\sim 40$  minutos. El procedimiento seguido para el estudio de la formación de fase se encuentra detallado en el Capítulo 3.

Además, se estudió la estabilidad estructural de polvos preparados por métodos químicos (Acetatos y HMTA) en función de la temperatura bajo atmósferas reductoras y oxidantes. Experimentos *ex-situ* preliminares de difracción de Rayos X llevados a cabo en el laboratorio indicaban la formación de una fase distorsionada al tratar los polvos térmicamente a  $500^\circ\text{C}$  en argón puro durante 24 hs. El patrón de difracción de la fase distorsionada mostraba un único pico que no se superponía con los de la fase original, pero de muy poca intensidad. La cámara de alta temperatura disponible en nuestro laboratorio no permite obtener difractogramas con la intensidad y resolución suficiente para definir ese pico, por lo que los experimentos *in situ* fueron llevados a cabo en la línea D10B-XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil [51]. La alta intensidad de una fuente de luz sincrotrón permite no sólo la identificación de reflexiones de baja intensidad sino también la obtención de difractogramas de calidad suficiente como para hacer refinamientos de Rietveld o Le Bail en una fracción del tiempo necesario en un difractómetro de laboratorio. Además, el montaje de un cristal analizador entre la muestra y el detector permite aumentar la resolución en  $2\Theta$ , aunque a costa de una disminución de la intensidad de los haces difractados. Por ese motivo, se realizaron experimentos con y sin cristal analizador de grafito, a fin de identificar los picos de baja intensidad pero también de resolver las reflexiones de la fase distorsionada correspondientes a distancias interplanares similares a la fase original. La muestra fue calentada usando un horno equipado con ventanas de Be para el paso de los haces incidente y difractado, utilizando rampas de calentamiento entre 10 y  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Los experimentos de reducción se realizaron bajo atmósfera de He puro para minimizar la dispersión de los Rayos X y los experimentos de oxidación se realizaron bajo atmósferas de oxígeno puro y mezcla de 20 %  $\text{O}_2$  y 80 %  $\text{N}_2$ . Dado que en un sincrotrón la intensidad del haz incidente disminuye con el tiempo, durante los experimentos se monitoreó que el número de cuentas del haz incidente permaneciera constante para lo cual el software de operación ajustó automáticamente el tiempo de conteo. Los detalles del procedimiento experimental llevado a cabo en el LNLS se encuentran explicados en el Capítulo 5.

#### 2.2.4. Difracción de neutrones por tiempo de vuelo

La técnica de difracción de neutrones es adecuada para la determinación de estructuras cristalinas que contengan átomos livianos y, al mismo tiempo, átomos pesados.

En un experimento de difracción, los neutrones son dispersados principalmente por el núcleo atómico, mientras que los Rayos X interactúan con los electrones que rodean el núcleo [52]. De esta manera, el factor de dispersión<sup>2</sup> es proporcional al número atómico al cuadrado y depende del ángulo  $\Theta$  en el caso de los RX; mientras que varía erráticamente con el número atómico y no depende de  $\Theta$  en el caso de los neutrones. Estas características hacen que la técnica de difracción de neutrones sea adecuada para caracterizar la estructura de la subred de oxígenos de los óxidos del sistema LSCFO.

Por otro lado, la interacción de los espines de los neutrones del haz incidente con los espines de los electrones de la muestra genera reflexiones de origen magnético que apor-

---

<sup>2</sup>El factor de dispersión o *scattering*, es una medida de la amplitud de la onda dispersada por un átomo. En difracción de neutrones este parámetro está representado por la longitud de dispersión.

tan información sobre las fases magnéticas presentes. Por tal motivo, cuando los momentos magnéticos de la muestra no están alineados y cuando estos momentos tienen una componente perpendicular al vector de dispersión, en los difractogramas se pueden observar reflexiones magnéticas adicionales a las reflexiones de origen nuclear producidas por la interacción de los neutrones y el núcleo.

Con el fin de detectar la presencia de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno, se utilizó la técnica de difracción de neutrones por tiempo de vuelo para analizar una muestra preparada por HMTA antes y después de ser sometida a un tratamiento térmico reductor en Ar puro a 500°C por 24 hs. Los difractogramas fueron colectados por el Dr. Ron Smith en el difractómetro GEM de la *ISIS Facility* en el *Rutherford Appleton Laboratory* del Reino Unido.

A diferencia de los difractómetros de longitud de onda constante, en los difractómetros basados en el principio de tiempo de vuelo, los detectores se encuentran a ángulos fijos y el patrón de difracción es colectado en función del tiempo de vuelo entre la fuente y el detector. El difractómetro GEM posee seis bancos de detectores que cubren un rango de ángulos de dispersión entre 1,2° y 171,4°. Los detalles técnicos de este difractómetro se encuentran reportados en la referencia [53].

### 2.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido permite obtener, entre otras cosas, imágenes de muy alta calidad y con apariencia tridimensional de las superficies de los sólidos [54]. La técnica de microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) consiste en irradiar la superficie de la muestra con un haz de electrones, el cual es desviado por campos magnéticos de manera de barrer la superficie analizada. Debido a la interacción del haz con la muestra se producen distintas radiaciones, las que permiten obtener distinto tipo de información [55]:

- Electrones primarios retrodispersados: son electrones del haz incidente que penetran en la muestra y luego son retrodifundidos. Estos electrones permiten obtener imágenes con contraste por número atómico y aportan información sobre la topografía de la muestra.
- Electrones secundarios: son electrones de la muestra excitados por el pasaje de los electrones del haz incidente. Estos electrones aportan información sobre la topografía de la muestra pero con mayor resolución que los electrones retrodispersados.
- Rayos X: son emitidos por electrones del material excitados por los electrones del haz incidente y que luego decaen emitiendo Rayos X. Los Rayos X aportan información sobre la composición química del interior de la muestra (técnica de EDS)
- Electrones Auger: son electrones de una capa exterior emitidos cuando el átomo es ionizado en una capa interior. Estos electrones aportan información sobre la composición química en la superficie.
- Cátodoluminiscencia: es la emisión de fotones de longitud de onda larga y aporta información sobre las características eléctricas de la muestra.

Los distintos detectores con los que cuenta el microscopio permiten discriminar la información aportada por cada tipo de radiación.

La morfología de los cátodos, tanto a escala nanométrica como micrométrica, es un parámetro clave que determina en gran medida su actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno. Por tal motivo, en esta tesis se estudió la morfología de los cátodos por SEM. Sin embargo, el límite de resolución de cada microscopio electrónico depende de la fuente de electrones utilizada por lo que es importante utilizar el microscopio adecuado para apreciar los distintos detalles de la morfología de la muestra bajo estudio. Por ejemplo, la Figura 2.4 muestra imágenes de SEM de la misma muestra de polvo preparado por *Spray Pyrolysis* pero adquiridas con distintos microscopios. Las imágenes de baja resolución, ubicadas en la parte superior de la Figura, tienen una apariencia similar para los tres microscopios. En las imágenes de alta resolución, en cambio, la diferencia en el grado de detalle que puede observarse con cada microscopio es notoria. La imagen adquirida con el microscopio con filamento de tungsteno (en su límite de resolución) muestra que la superficie de las esferas es lisa y, además, la amplificación alcanzada es aproximada diez veces menor que la correspondiente a las imágenes adquiridas con los otros dos microscopios. La imagen adquirida con el microscopio con filamento de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) muestra que la superficie de las esferas es irregular, aunque no permite definir claramente los detalles. Sólo el microscopio de emisión de campo (*Field Emission Gun* - FEG) permite apreciar todos los detalles de la superficie de las esferas. La superficie altamente irregular de las esferas presenta un alta área específica y juega un papel fundamental en la actividad catalítica de los cátodos que se prepararon a partir de estos polvos, tal como se muestra en el Capítulo 3.

Para poder apreciar adecuadamente la morfología de los polvos y los cátodos estudiados en esta tesis se usaron cuatro microscopios de barrido diferentes: 1) Microscopio *Philips 515* con filamento de tungsteno, 2) Microscopio *FEI Nova NanoSEM 230* de emisión de campo, ambos del Grupo de Caracterización de Materiales del CAB (imágenes adquiridas por los técnicos N. Cotaro, E. Scerbo y C. Ayala), 3) Microscopio *Philips XL30* del Grupo de Bajas Temperaturas del CAB (imágenes adquiridas por el Dr. H. Pastoriza), y 4) Microscopio *Zeiss Ultra 55* del INP de Grenoble, Francia.

Para realizar las observaciones en el SEM, las muestras se montaron sobre un portamuestra de aluminio y se les depositó una capa de oro por *Sputtering*, con el objetivo de evitar la acumulación de carga y obtener imágenes de mejor calidad. En el caso de las celdas de LSCFO/GDC/LSCFO, se cortaron barras de  $\sim 1\text{-}2$  mm de ancho con una sierra de diamante, las cuales fueron posteriormente quebradas manualmente con el fin de obtener un corte plano y observar la sección transversal de las mismas. La superficie de las celdas de LSCFO/GDC/LSCFO también fue observada antes de las mediciones de impedancia y en ese caso no depositó una capa de oro, sino que se creó un camino de descarga con cintas de C adheridas a los bordes de la celda y al portamuestra. El tamaño de partícula de los polvos y cátodos y el espesor de los cátodos fueron determinados analizando estadísticamente varias imágenes de distintas zonas de las muestras con el programa *Scion Image*.

**SEM Philips 515**  
(Filamento de W)

**SEM Philips XL30**  
(Filamento de LaB6)

**SEM Zeiss Ultra 55**  
(FEG)

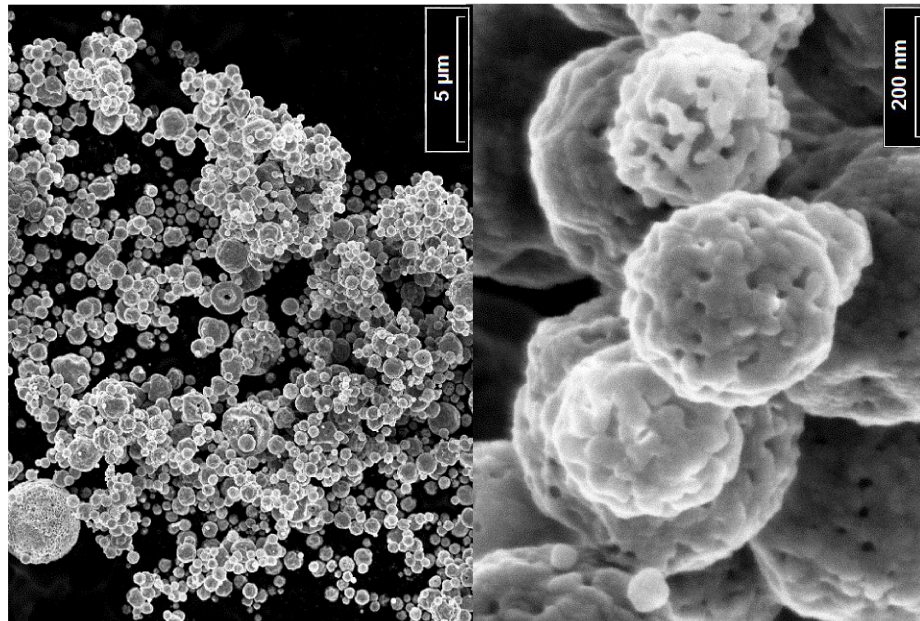
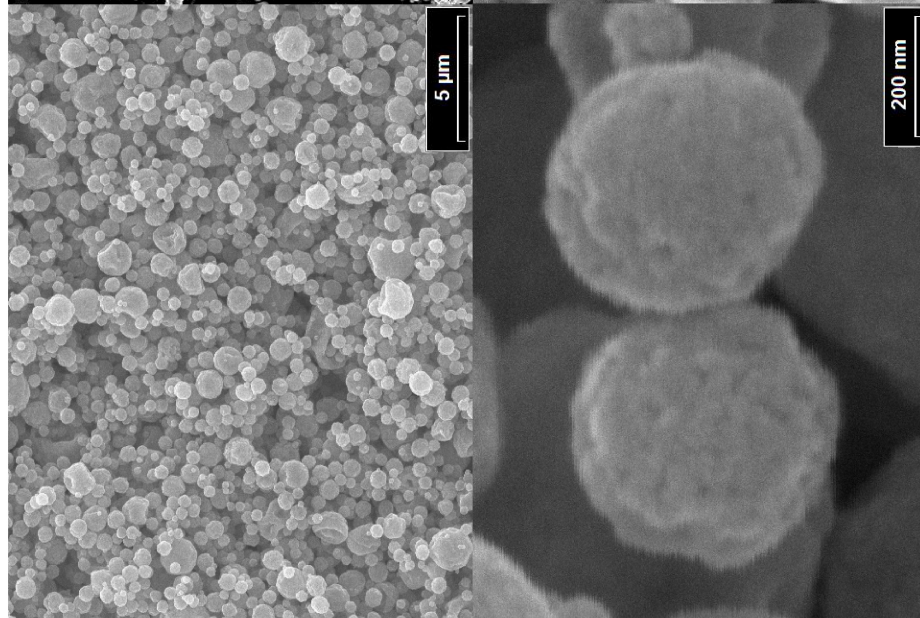
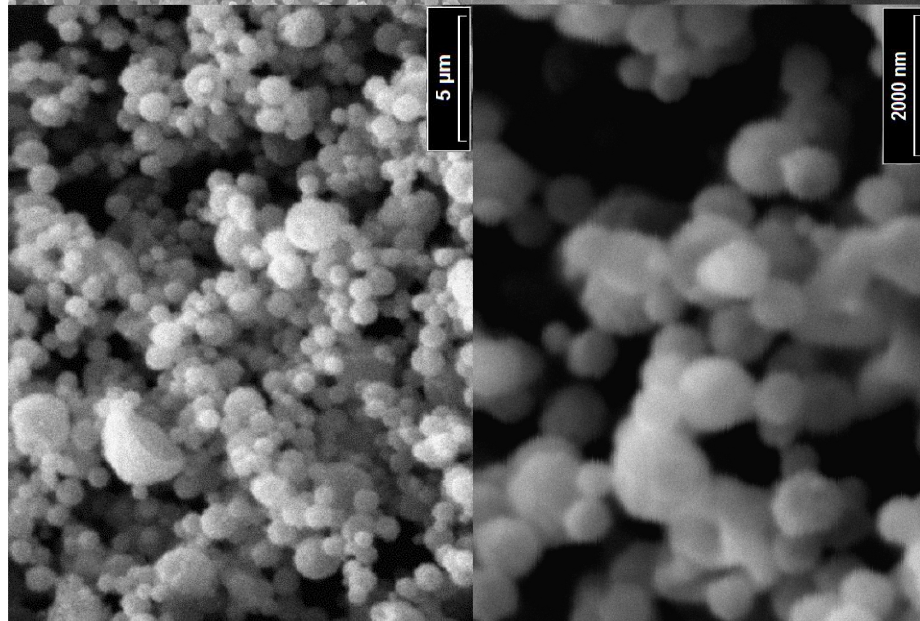


Figura 2.4: Imágenes de SEM de una muestra de polvo preparado por *Spray Pyrolysis* adquiridas con distintos microscopios.

### 2.2.6. 3D FIB-SEM

La técnica de 3D FIB-SEM permite cuantificar ciertas características morfológicas de una muestra que no son posibles de caracterizar con la técnica de SEM tradicional como porosidad, conectividad de cada fase y área superficial [56], [57]. Consiste en bombardear la muestra con un haz focalizado de iones (*Focused Ion Beam* - FIB), generalmente de Ga, removiendo material de manera localizada y obteniendo un corte plano. La superficie obtenida es analizada con un detector selectivo en energía de electrones dispersados ubicado en la lente (*energy-selective (biased) in-lens backscattered electrons*), lo que permite obtener imágenes bidimensionales con contraste por número atómico incluso entre fases que presentan poco contraste al ser observadas con detectores de electrones dispersados tradicionales. El procedimiento se repite cientos de veces de manera de obtener cientos de imágenes bidimensionales de secciones transversales paralelas separadas  $\sim 50$  nm entre sí. Finalmente, analizando las imágenes por computadora se obtiene una reconstrucción tridimensional de la muestra.

En esta tesis, esta técnica se utilizó para caracterizar cátodos preparados con polvos sintetizados por el método de Acetatos, antes y después de medir impedancia por un período continuo de 1000 hs. a  $500^{\circ}\text{C}$  en aire (ver Capítulo 6). Los resultados obtenidos permitieron cuantificar variaciones en la microestructura que no habían sido detectadas por la técnica de SEM tradicional. La reconstrucción tridimensional de un volumen  $\sim$  de  $7 \times 4 \times 4 \mu\text{m}^3$  de ambos cátodos fue realizada por Scott Cronin y Scott Barnett del *Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University* de Evanston, Estados Unidos.

### 2.2.7. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) consiste en irradiar un material con un haz de electrones de alta energía (100 - 400 keV) [58]. La muestra debe ser suficientemente fina como para ser atravesada por el haz. La longitud de onda de un haz de tan alta energía es del orden de las distancias interplanares de un cristal por lo que se produce un fenómeno de difracción cuando el haz atraviesa la muestra. El ajuste de las lentes del microscopio y la selección mediante aperturas de los haces directo y/o difractados permite formar patrones de difracción, imágenes de campo claro (donde se iluminan sólo las zonas que no están en condición de difracción), imágenes de campo oscuro (donde se iluminan sólo las zonas que están en condición de difracción) e imágenes de alta magnificación (donde se obtienen imágenes de las columnas atómicas que conforman el material). Una ventaja de la técnica de TEM respecto a otras técnicas (como por ejemplo XRD) es que permite obtener información sobre la estructura cristalina del material y asociarla a una zona específica de la muestra. Una de sus desventajas es que el área observada es muy pequeña debido a la alta resolución y entonces es muy difícil obtener una buena estadística de lo observado. Otra desventaja es que al ser una técnica de transmisión, la información obtenida es una proyección bidimensional de una muestra tridimensional, por lo que su interpretación es compleja.

En esta tesis se utilizó la técnica de TEM para observar polvos de LSCFO y celdas de LSCFO/GDC/LSCFO preparados por el método de Acetatos y HMTA (ver Capítulos 3 y 6). Además, se caracterizó la nano/microestructura (tamaño de partícula y cristallita y orientación cristalina) de los polvos preparados por HMTA y tratados térmicamente bajo atmósferas reductoras y oxidantes, tal como se detalla en el Capítulo 5.

Para las observaciones de TEM, los polvos fueron dispersados en alcohol y depositados sobre una grilla de carbono. En el caso de las celdas de LSCFO/GDC/LSCFO, la preparación

de muestras para TEM con técnicas convencionales como afinamiento con iones (*ion milling*) o pulido electroquímico, resulta en un desgaste desigual de las distintas fases presentes en la muestra. En ese sentido, la técnica de FIB/*lift-out* [59, 60] permite obtener muestras suficientemente finas como para ser atravesadas por el haz de electrones ( $\sim 150$  nm) y con cortes planos aunque la muestra contenga fases de distintas características (composición química, dureza, porosidad). Por tal motivo, esta técnica fue utilizada para la preparación de muestras de TEM con el fin de estudiar la nano/microestructura y la composición química de celdas de LSCFO/GDC/LSCFO en el cátodo, en el electrolito, y en la interfase cátodo/electrolito.

Las distintas etapas del proceso de preparación de cortes de FIB correspondientes a celdas de LSCFO/GDC/LSCFO se muestran en la Figura 2.5. Primero se cortó una barra de  $\sim 1$ -2 mm de ancho con una sierra de diamante y se quebró manualmente con el fin de obtener la sección transversal de la misma (ver Figuras (a) y (b)). El proceso de FIB/*lift-out* se realizó en una zona correspondiente al centro de la celda para evitar las irregularidades que pueden originarse en el borde durante el proceso de deposición del cátodo por *Spin Coating*. La superficie de la muestra se cubrió con una capa de Pt (indicada con un rectángulo blanco en las Figuras (b) y (c)) para proteger al material durante el proceso. Luego, se cortó una tableta de  $\sim 10 \times 15 \times 0,15 \mu\text{m}^3$  removiendo material a ambos lados de la misma con un haz focalizado de iones de Ga (ver Figura (c)). La tableta se extrajo con el método de *lift-out* [61], usando un micromanipulador y se colocó en una grilla de carbono porosa (ver Figura (d)). La calidad de las muestras obtenidas fue tan buena que en algunos casos se pudieron obtener imágenes de alta magnificación de la interfase electrodo/electrolito. La preparación de estas muestras fue llevada a cabo por Anja Schreiber y Richard Wirth en el *Geo Forschungs Zentrum GFZ, Chemie und Physik der Geomaterialien* de Potsdam, Alemania usando un equipo *FEI-FIB200* con un voltaje de aceleración de 30kV.

Los electrones del haz incidente también excitan los electrones de las capas internas de los átomos que componen el material irradiado y éstos luego decaen emitiendo Rayos X. Los Rayos X emitidos son característicos de cada elemento ya que su energía depende de los niveles de energía del átomo excitado. El análisis de los Rayos X emitidos se denomina espectroscopía dispersiva en energía (*Energy Dispersive Spectrometry* - EDS) y permite realizar una estimación semi-cuantitativa de los elementos presentes en la muestra. Esta técnica también puede aplicarse en un SEM; pero, en ese caso, el volumen irradiado tiene forma de gota y ocupa aproximadamente  $1 \mu\text{m}^3$ , siendo éste el límite de resolución de la técnica. En el TEM, en cambio, al tratarse de muestras delgadas el volumen irradiado es mucho menor porque se encuentra en el cuello de la gota. Por ejemplo, el diámetro de interacción mínimo de una lámina de LSCFO de 150 nm de espesor con un haz de 200 kV es de  $\sim 35$  nm [58]. Este volumen es mayor si el tamaño del haz es mayor al diámetro estimado. En esta tesis, se utilizó la técnica de TEM-EDS para estudiar la composición química de celdas de LSCFO/GDC/LSCFO en el cátodo, en el electrolito, y en la interfase cátodo/electrolito.

Todas las imágenes de TEM reportadas en esta tesis fueron adquiridas en un microscopio *Philips CM200 UT* operado con un voltaje de 200 kV. Las imágenes mostradas en la sección 3.1.2 fueron adquiridas por el Dr. Sergio Moreno del CAB. Las demás imágenes y los espectros de EDS fueron adquiridos por el Dr. Horacio Troiani del Grupo Física de Metales del CAB. El análisis de las imágenes se realizó en colaboración con la Dra. Analía Soldati del Grupo de Caracterización de Materiales del CAB.

Los espectros de EDS fueron colectados usando un haz de 150 nm de diámetro y un tiempo de adquisición de 100 s. El análisis semi-cuatitativo se efectuó con el programa *Genesis Spectrum* [62]. Para la correcta identificación de los elementos presentes en la muestra se



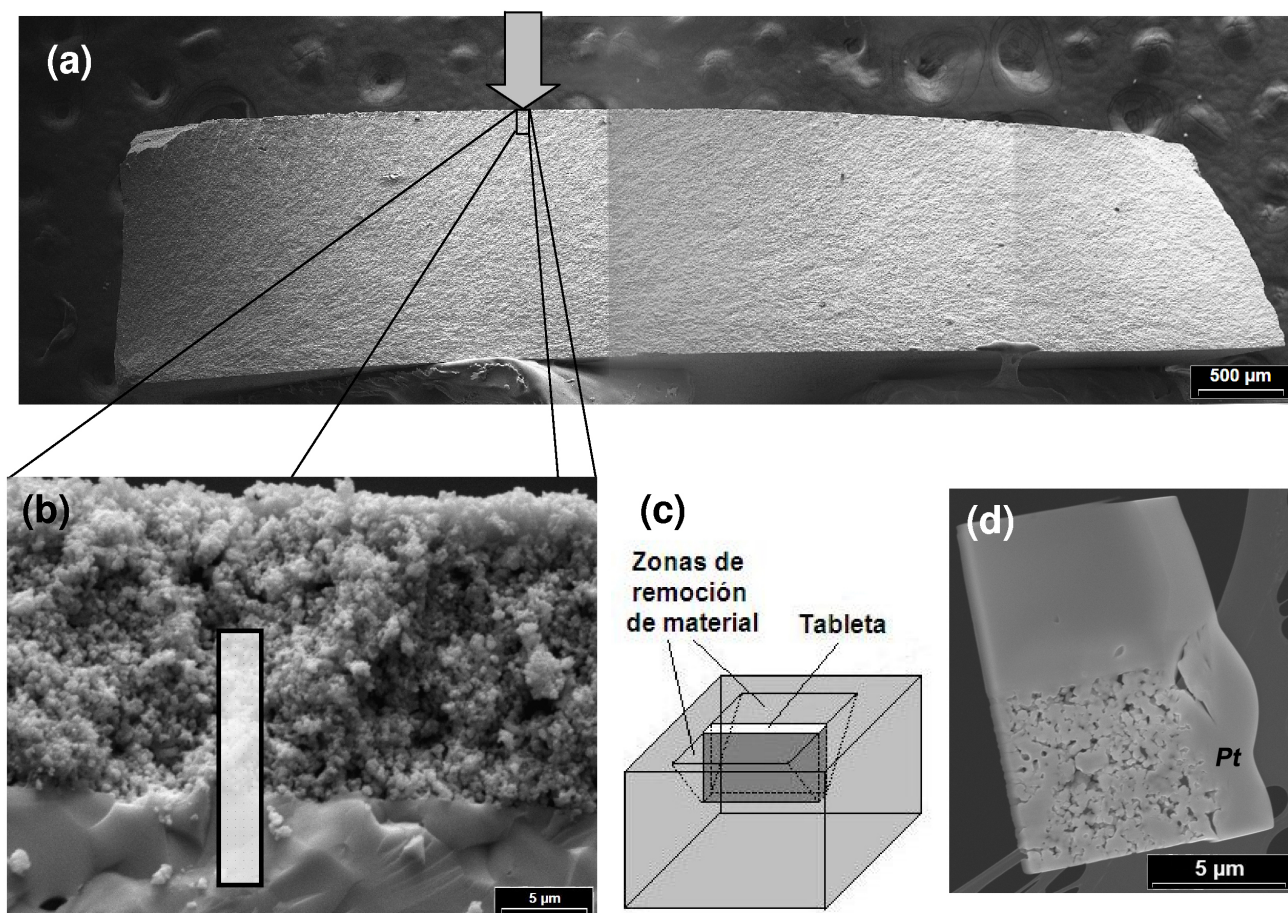


Figura 2.5: (a) Imagen de SEM de la sección transversal de una celda de LSCFO/GDC/LSCFO. La película de LSCFO no se observa a esta magnificación. La flecha y el rectángulo indican la zona de dónde se extrajo la muestra. (b) Imagen de SEM ampliada que muestra la interfase cátodo/electrolito. El rectángulo blanco indica la zona de donde se extrajo la muestra. (c) Esquema de la tableta obtenida antes de su extracción. (d) Imagen de SEM de la tableta sobre la grilla de carbono.

tuvo en cuenta la eventual superposición de los picos correspondientes a todos los elementos posibles de detectar en la muestra. La cuantificación fue realizada usando el algoritmo "TEM Materials" para un especimen fino ("thin") considerando los valores teóricos del factor de Cliff-Lorimer (KAB). El fondo de espectro fue ajustado automáticamente usando la función "curve".

## 2.2.8. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica muy poderosa a la hora de evaluar las propiedades de los sistemas electroquímicos (baterías, celdas de combustible, recubrimientos sujetos a corrosión) [63]. Esencialmente, consiste en aplicar una señal eléctrica de pequeña amplitud (tensión o corriente) y frecuencia variable al sistema en estudio, en medir su respuesta (corriente o caída de potencial) y determinar la impedancia como la

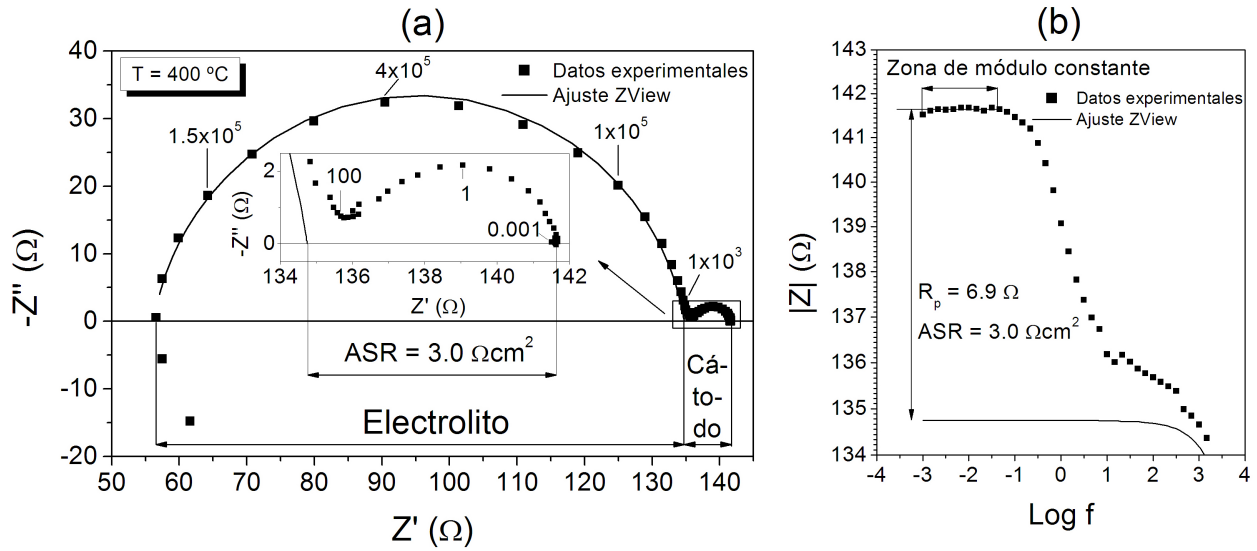


Figura 2.6: Criterio adoptado para la determinación de la resistencia de polarización catódica. (a) Gráfico de Nyquist. La ampliación muestra el rango de frecuencias correspondiente a la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Los números en el gráfico indican la frecuencia de la señal aplicada. (b) Gráfico de Bode.

relación entre la tensión y la corriente. Los espectros de impedancia obtenidos en función de la frecuencia de la señal aplicada, se pueden representar en diagramas de Nyquist ( $Z'$  vs  $-Z''$ ) o de Bode ( $|Z|$  vs  $\text{Log } \omega$  y  $\phi$  vs  $\text{Log } \omega$ ) como los mostrados en la Figura 2.6.

Al aplicar una señal eléctrica a un material, ocurren varios fenómenos microscópicos como transporte de electrones y/o iones, transferencia de electrones y/o iones en interfases electrodo/electrolito y flujo de iones a través del electrolito. La variación de la frecuencia de la señal aplicada permite separar fenómenos con distintas constantes de tiempo. Además, el flujo de partículas cargadas (corriente) depende de las resistencias óhmicas del electrodo y del electrolito y de la velocidad de las reacciones que ocurren en el sistema bajo estudio. Por todo esto, la técnica de EIE permite estudiar los distintos fenómenos que ocurren en un sistema electroquímico y caracterizar el comportamiento del mismo.

En esta tesis se utilizó la técnica de EIE para determinar la resistencia de polarización de cátodos preparados a partir de polvos preparados por *Spray Pyrolysis*, Acetatos y HMTA (ver Capítulos 4 y 6). La resistencia de polarización ( $R_p$ ) de un cátodo es una medida su sobrepotencial, el cual debe reducirse en el caso de las celdas de combustible de óxido sólido para disminuir su temperatura de operación. El valor de  $R_p$  es igual a la diferencia  $Z(\omega \rightarrow 0) - Z(\omega \rightarrow \infty)$  considerando sólo las contribuciones al espectro correspondientes a la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Dado que no es posible determinar a simple vista el valor de  $Z(\omega \rightarrow \infty)$  en los espectros medidos en esta tesis (ver Figura 2.6 (a)), se adoptó el criterio explicado a continuación. El valor de  $Z(\omega \rightarrow \infty)$  se determinó ajustando el semicírculo observado a altas frecuencias (correspondiente al electrolito) con un circuito paralelo  $R//CPE^3$ , usando el programa *ZView*. Para temperaturas en el rango 550 - 700°C, donde el espectro del electrolito no se observa, el valor de  $Z(\omega \rightarrow \infty)$  se determinó como la intersección del espectro con el eje  $Z'' = 0$  a alta frecuencia. El valor de  $Z(\omega \rightarrow 0)$  fue estimado como el promedio del módulo de la impedancia a baja frecuencia, en el

<sup>3</sup>El elemento CPE se encuentra definido en el Capítulo 4.



rango de frecuencias donde éste es aproximadamente constante (ver Figura 2.6(b)). El error fue estimado teniendo en cuenta el error cometido en el ajuste del espectro correspondiente electrolito y la diferencia entre el valor promedio y el valor extremo (máximo o mínimo) de los valores de baja frecuencia considerados para estimar  $Z$  ( $\omega \rightarrow 0$ ). Por tratarse de celdas simétricas (ver Figura 2.3 (b)), el valor de  $R_p$  se normalizó de acuerdo a la siguiente ecuación [64]:

$$ASR = \frac{R_p A}{2} \quad (2.8)$$

donde ASR es la resistencia de área específica (*Area Specific Resistance* - ASR) y  $A$  es el área geométrica del cátodo.

Por otro lado, se investigaron las posibles etapas limitantes de la reacción de reducción de oxígeno en cátodos preparados por Acetatos y HMTA con la técnica de EIS. El procedimiento utilizado para el análisis de los datos y las bases teóricas del mismo se encuentran detalladas en el Capítulo 4.

Las mediciones de espectroscopía de impedancia se realizaron en un rango de temperatura entre 400 y 700 °C en función de la presión parcial de oxígeno ( $-3 < \text{Log } p\text{O}_2 < 0$ ) usando Ar o He como gas portador. La adquisición de datos se llevo a cabo con un sistema *Autolab PGSTAT-30* acoplado a un modulo *FRA2* aplicando una señal sinusoidal de 30 mV de amplitud y un rango de frecuencia entre 1MHz y  $10^{-6}$  Hz. Antes de cada medición se esperó durante 3 hs. para permitir la estabilización de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. Como colectores de corriente se utilizaron grillas de Pt presionadas contra los cátodos por medio de resortes. Los detalles completos del arreglo experimental utilizado se encuentran en las referencias [23] y [65]. Se controló la reproducibilidad de los resultados midiendo al menos dos celdas simétricas de LSCFO/GDC/LSCFO distintas preparadas con cada método.



## Capítulo 3

# Caracterización microestructural y electroquímica de los cátodos

En este capítulo se presenta el estudio de las características microestructurales y de las propiedades electroquímicas de los cátodos estudiados en esta tesis. El capítulo consta de dos secciones principales. La primera trata sobre la caracterización microestructural de polvos preparados por la técnica de *Spray Pyrolysis* y por métodos químicos como son el de Acetatos y el de HMTA. Además, en esta primera sección se estudia el proceso de formación de la fase LSCFO en polvos preparados por métodos químicos, mediante experimentos *in-situ* de difracción de RX llevados a cabo en una cámara de alta temperatura. En la segunda sección se detalla la caracterización microestructural de los cátodos fabricados a partir de los polvos, como así también su caracterización electroquímica mediante la evaluación de la ASR.

Los resultados obtenidos indican que la mínima temperatura necesaria para la completa formación de la fase perovskita LSCFO en los polvos preparados por la técnica de *Spray Pyrolysis* y por el método de HMTA es al menos 100°C menor que la necesaria para otros métodos como el de Acetatos y el de nitratos-citratos [30, 66, 67]. Además, con los tres métodos se obtuvieron polvos compuestos de partículas policristalinas submicrométricas con tamaños de cristalita entre 20 y 40 nm, los cuales son menores a los usualmente reportados para polvos obtenidos con el método de nitratos-citratos (66-88 nm) [30, 66, 67].

Los valores de ASR obtenidos dependen fuertemente del método de preparación del polvo de partida y de la microestructura y morfología del cátodo y éstos pueden cambiar en más de dos órdenes de magnitud para cátodos con idéntica composición. En particular, el método de HMTA desarrollado durante el transcurso de esta tesis permitió fabricar cátodos con valores de ASR menores a los correspondientes al mejor cátodo reportado para IT-SOFC (BSCFO) [1] en el rango 400 - 500 °C. Estos valores son tan bajos como 0,05  $\Omega\text{cm}^2$  a una temperatura de 600°C y 0,18  $\Omega\text{cm}^2$  a apenas 550°C, lo que se encuentra muy cercano al valor de 0,15  $\Omega\text{cm}^2$  propuesto por Skinner como meta para los cátodos de IT-SOFC [5].

### 3.1. Estudio de la formación de la fase LSCFO y caracterización microestructural de los polvos

La mayoría de los trabajos publicados en la literatura sobre la aplicación de la técnica de *Spray Pyrolysis* en la preparación de cátodos para IT-SOFC, se refiere a la deposición directa de una película del material de electrodo sobre el electrolito [68]. Por este motivo, no se encuentran reportados datos sobre la caracterización microestructural de polvos de LSCFO preparados por esta técnica.

En cuanto a los métodos químicos, la mayoría de los estudios de formación de la fase LSCFO en polvos se basa en métodos que usan nitratos como precursores y ácido cítrico como agente complejante (método de nitratos-citratos) [30, 66, 67]. No se encuentran publicaciones que traten sobre el estudio de formación de la LSCFO en polvos preparados por Acetatos y tampoco por el método de HMTA desarrollado durante esta tesis.

Por todo lo expuesto más arriba, los resultados presentados en esta sección constituyen una contribución novedosa al estado del arte de métodos de preparación de óxidos complejos nanoestructurados.

#### 3.1.1. Polvos preparados por *Spray Pyrolysis*

En esta sección se detallarán los resultados de la caracterización microestructural de polvos de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por la técnica de *Spray Pyrolysis* utilizando los parámetros descritos en la sección 2.1.1.

La Figura 3.1 muestra que los polvos obtenidos por la técnica de *Spray Pyrolysis* presentan forma esférica. Su superficie altamente porosa e irregular posee un área específica ( $11,71 \pm 0,04 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) que es un orden de magnitud mayor a la que correspondería si las esferas fueran densas y de superficie lisa ( $1,14 \text{ m}^2/\text{gr}$ ). La distribución de tamaño es amplia (entre 170 y 1550 nm), teniendo el 85 % de las partículas diámetros menores a los 800 nm.

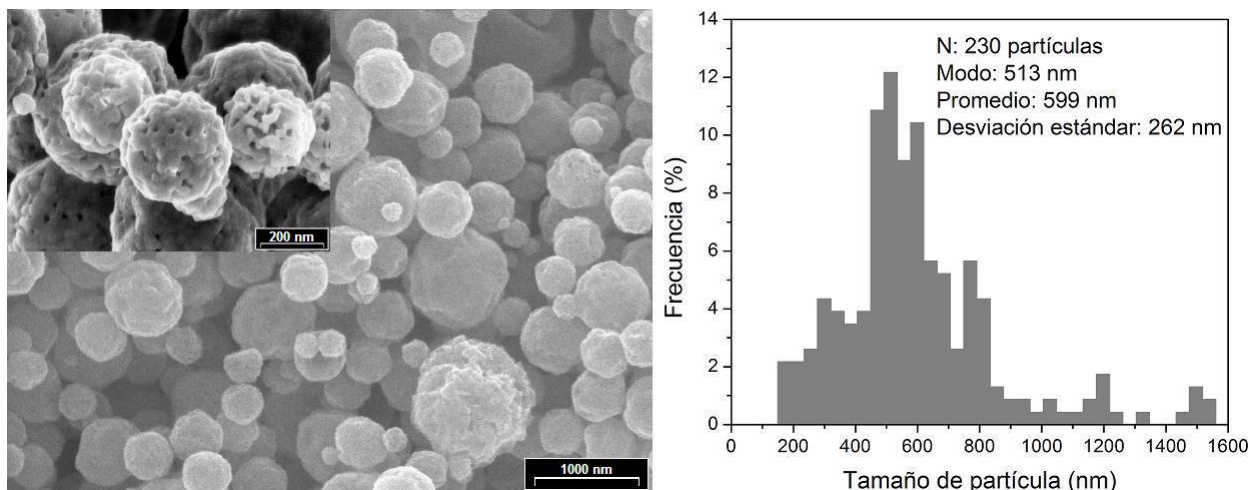


Figura 3.1: Imágenes de SEM y distribución de tamaño de partícula de polvos preparados por la técnica de *Spray Pyrolysis*.

En la Figura 3.2 se puede observar el refinamiento de Rietveld del difractograma de RX correspondiente al polvo preparado por *Spray Pyrolysis* sin haber recibido ningún tratamiento térmico posterior. Se observa la presencia de dos fases: un 95,8 % de la perovskita  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  y un 4,2 % de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ <sup>1</sup>.

La Figura 3.3 muestra las curvas de termogravimetría (TG) y de análisis térmico diferencial (DTA) del mismo polvo al ser sometido a un calentamiento hasta 1000 °C con una rampa de 10 °C/min. Se observa una pérdida de masa total de  $\sim 5,8\%$  y dos picos exotérmicos a 554 °C y 740 °C. Este comportamiento puede atribuirse a la descomposición del  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , la cual ocurre en el rango de temperatura entre 600 y 700 °C según lo reportado por Princivalle *et al* [69]. La descomposición del  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  también fue confirmada mediante la técnica de difracción de RX después de completarse el experimento de TG/DTA.

Tanto los resultados del refinamiento de Rietveld como el análisis de TG/DTA indican que la formación de la fase LSCFO no se completa durante el proceso de *pyrolysis* en las condiciones estudiadas, quedando restos de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Para completar la formación de la fase durante el proceso de *pyrolysis*, se podría aumentar la temperatura del horno o disminuir el flujo de gas a fin de aumentar la duración de dicho proceso.

El tamaño de cristalita estimado por el programa *FullProf* al realizar el refinamiento Rietveld es de  $\sim 23$  nm, el cual es mucho menor que el tamaño de partícula observado por SEM (ver Figura 3.1), lo que indica que se trata de esferas policristalinas.

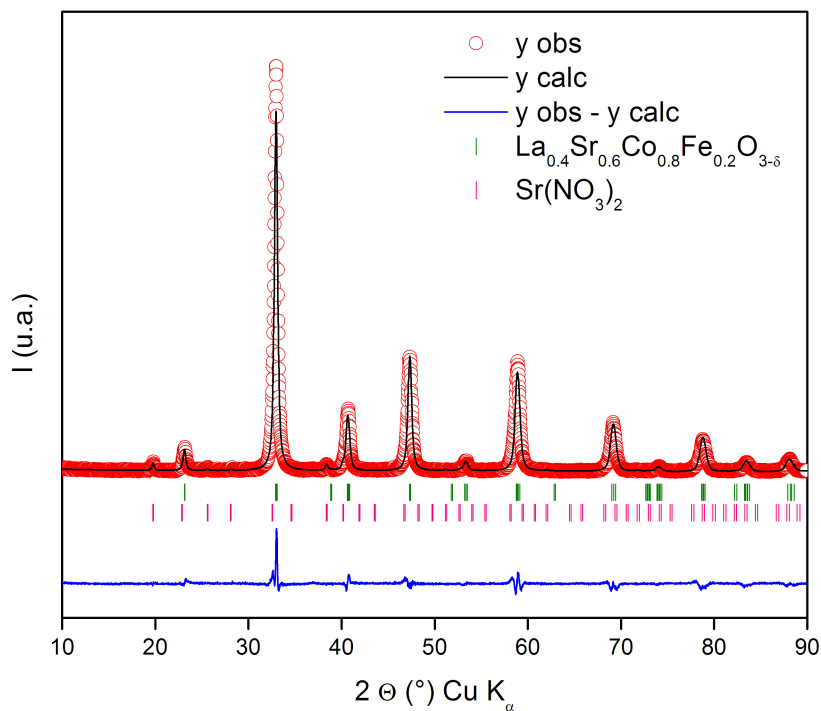


Figura 3.2: Refinamiento Rietveld del difractograma de RX correspondiente a polvos preparados por la técnica de *Spray Pyrolysis*.  $R_{wp} = 14,1$  -  $\chi^2 = 3,30$  - Fase LSCFO:  $R_{Bragg} = 4,46$ ,  $R_F = 3,07$  - Fase  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ :  $R_{Bragg} = 14,4$ ,  $R_F = 7,96$ .

<sup>1</sup>El modelo estructural de la fase LSCFO adoptado es el descrito en la Ficha PDF 00-048-0124 con la ocupación atómica correspondiente a la composición  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ . El modelo estructural de la fase  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  adoptado es el correspondiente al de la Ficha PDF 01-076-1375.

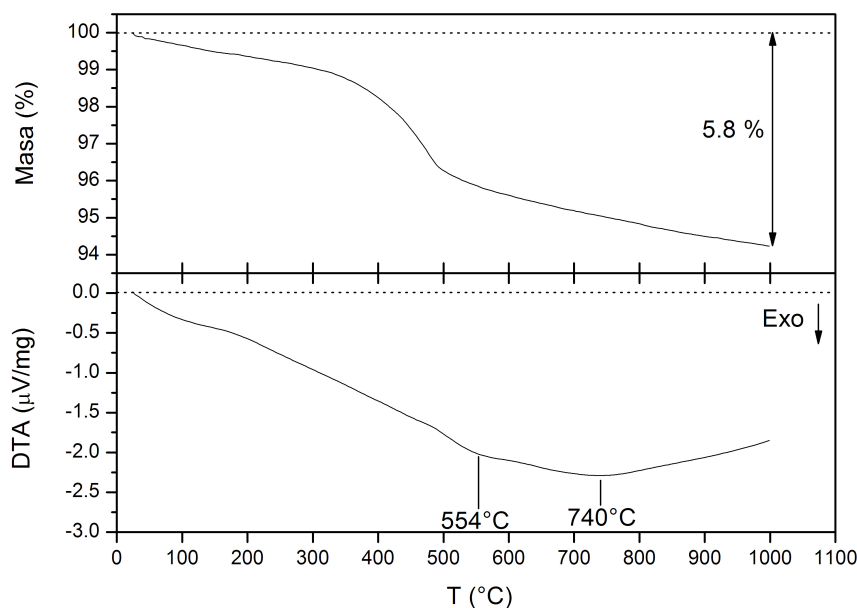


Figura 3.3: Curvas de TG y de DTA correspondientes a polvos preparados por la técnica de *Spray Pyrolysis*. Rampa de calentamiento: 10°C/min.

En resumen, la técnica de *Spray Pyrolysis* permitió obtener polvos submicrométricos de forma esférica con una superficie altamente porosa e irregular y con tamaños de cristalita de  $\sim 23$  nm. Si bien la formación de la fase no se completó, sólo quedó un remanente de entre 4 y 6 % de nitrato de estroncio, a pesar del corto tiempo de *pyrolysis* (unos pocos segundos) [39] y la baja temperatura utilizada (800 °C). En la Tabla 3.1 se resumen las características del polvo obtenido.

---

Composición (según refinamiento de Rietveld):

95,8 %  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

4,2 %  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Tamaño cristalita: 22,6 nm (0,02 nm)<sup>a</sup>

Tamaño de partícula:

N: 230 partículas

Modo: 513 nm

Promedio: 599 nm  $\pm$  262 nm<sup>b</sup>

---

Área superficial: 11,71  $\pm$  0,04 m<sup>2</sup>/gr

---

<sup>a</sup> El número entre paréntesis es una estimación del grado de anisotropía estimado por el programa *FullProf Suite* [50].

<sup>b</sup> El error reportado es la desviación estándar.

Tabla 3.1: Características de los polvos preparados por *Spray Pyrolysis*.

### 3.1.2. Polvos preparados por métodos químicos

En esta sección se tratarán el estudio de formación de la fase  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  en polvos preparados por los métodos químicos de Acetatos y HMTA (descritos en la sección 2.1.1.), como así también la caracterización microestructural de los mismos.

#### Estudio de la formación de fase

En el caso de los polvos preparados por métodos químicos (Acetatos y HMTA), se determinó la mínima temperatura necesaria para la formación de la fase perovskita LSCFO por medio de experimentos de difracción de RX *in-situ* en una cámara de alta temperatura.

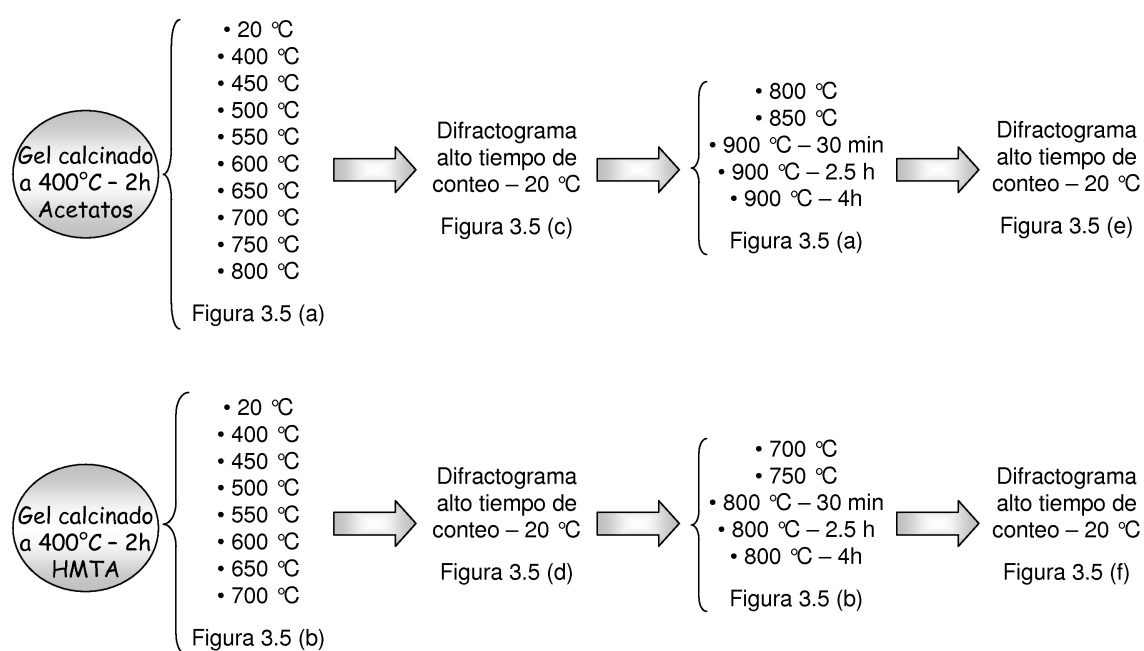


Figura 3.4: Esquema del procedimiento seguido para estudiar la formación de la fase LSCFO en polvos preparados por los métodos de Acetatos y HMTA.

En la Figura 3.4 se encuentra un esquema del procedimiento seguido para los polvos preparados por los métodos de Acetatos y HMTA. Como muestra de partida se utilizó un gel calcinado a 400 °C durante dos horas preparado por el método correspondiente. La muestra se calentó *in-situ* en la cámara de alta temperatura de RX con una cinta de Pt utilizando una rampa de  $\sim 5$  °C/min. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se esperó un lapso de 20 minutos antes de coleccionar el espectro para permitir su estabilización. Los picos correspondientes al Pt se utilizaron como patrón interno para calibrar el corrimiento en  $2\theta$  debido a la diferencia de temperatura en que se realizaron los distintos difractogramas. Los experimentos se realizaron bajo un flujo de aire impulsado por una bomba, a fin de evitar cambios locales en la presión parcial de oxígeno dentro la cámara durante el proceso de formación de fase. Se tomaron espectros en el rango  $30^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 1 segundo por paso, totalizando un tiempo de medición de  $\sim 40$  minutos. El primer difractograma se registró a temperatura ambiente, el segundo a 400 °C y los restantes cada 50 °C hasta una temperatura de 800 °C para el método de Acetatos y de 700 °C para

el método de HMTA. A continuación, se tomó un difractograma de alto tiempo de conteo a temperatura ambiente. Luego, se volvió a subir la temperatura nuevamente hasta el valor anterior y se tomaron nuevos difractogramas cada 50 °C hasta los 900 °C para el método de Acetatos y los 800 °C para el de HMTA. Una vez alcanzada esta temperatura final, se registraron difractogramas a los 30 min, 2,5 horas y 4 horas. Finalmente, se colectó un último difractograma con alto tiempo de conteo a temperatura ambiente. En todos los casos, la identificación de las fases presentes se realizó utilizando el programa comercial *X'Pert*.

La Figura 3.5(a) muestra el seguimiento de la formación de fase en polvos preparados por el método de Acetatos. Los difractogramas colectados entre 20 °C y 550 °C muestran picos anchos de baja intensidad, indicando un bajo grado de cristalización. Debido a la presencia de cuatro especies atómicas distintas (La, Sr, Co y Fe) y el ancho y la baja intensidad de los picos, es muy difícil identificar con precisión las fases que componen la muestra. La presencia de la fase perovskita LSCFO (PDF 00-048-0124<sup>2</sup>) recién se evidencia en el difractograma tomado a 600 °C con la aparición de los picos correspondientes a  $2\theta = 33^\circ$  y  $58^\circ$ . Lo mismo ocurre para la fase  $A_2BO_4$  con la aparición del pico correspondiente a  $2\theta = 44^\circ$ <sup>3</sup>. La intensidad de los picos de la fase LSCFO aumentan con la temperatura, mientras que la intensidad de los picos de la fase  $A_2BO_4$  disminuye hasta que desaparecen completamente al alcanzar una temperatura de 900 °C. Este comportamiento se opone al observado por Galenda *et al*, quienes observaron la aparición de una fase similar a la  $A_2BO_4$  recién después de un tratamiento térmico a 900°C en polvos preparados por el método de nitratos-citratos [67]. El difractograma de alto tiempo de conteo tomado a temperatura ambiente luego de que la muestra alcanzara una temperatura de 800°C (ver Figura 3.5(c)), indica además la presencia de  $La_2O_3$  (PDF 01-074-2430) y  $Co_3O_4$  (PDF 01-074-1656). Luego de calentar la muestra a 900 °C (ver Figura 3.5(e)), el óxido de lantano desaparece y la fase perovskita LSCFO se encuentra completamente formada, aunque aún quedan restos de  $Co_3O_4$ . Galenda *et al* también reportaron la presencia de  $La_2O_3$  durante la formación de la fase LSCFO por el método de nitratos-citratos, pero observaron restos de  $La_2O_3$  aún después de tratar térmicamente la muestra a 900°C por 26 hs [67]. La presencia de pequeñas cantidades de  $Co_3O_4$  fue observada de igual manera por varios autores [22, 23, 66, 67], aunque en este caso puede adjudicarse a cierta degradación del acetato de cobalto tetrahidratado usado como precursor<sup>4</sup>.

Al igual que en el caso de los polvos preparados por Acetatos, en los polvos preparados por HMTA la fase perovskita LSCFO recién se observa a partir de los 600 °C junto con una fase del tipo  $ABO_{3-x}$  (ver Figura 3.5(b)). Esta última fase es deficiente en oxígeno y se encuentra reportada para la composición  $SrCoO_{2,52}$  (PDF 00-040-1018), aunque no se indican ni el grupo espacial ni el modelo estructural. Otras fases presentes son la estroncianita ( $SrCO_3$  - PDF 00-005-0418), y los óxidos  $La_2O_3$  (PDF 01-074-2430) y  $Co_3O_4$  (PDF 01-074-1656), tal como se observa en la Figura 3.5(d). La intensidad de los picos de la fase

<sup>2</sup>La ficha PDF 00-048-0124 corresponde a la composición  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ . Se utilizó esta ficha como referencia de la fase LSCFO por ser, dentro de las existentes, la que tiene la composición más parecida a la estudiada en esta tesis ( $La_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ).

<sup>3</sup>Cabe aclarar que la fase nombrada como  $A_2BO_4$  tiene el mismo grupo espacial y los mismos parámetros de red reportados para la fase  $SrLaCoO_4$  en la ficha PDF 01-083-2410; sin embargo, dado que la intensidad relativa de los picos no coincide completamente con las observadas en la Figura 3.5(c) es posible que las posiciones atómicas y los coeficientes estequiométricos de los cationes de la fase denominada  $A_2BO_4$  sean un poco diferentes a las de la fase  $SrLaCoO_4$ .

<sup>4</sup>Ver sección 2.1.1.



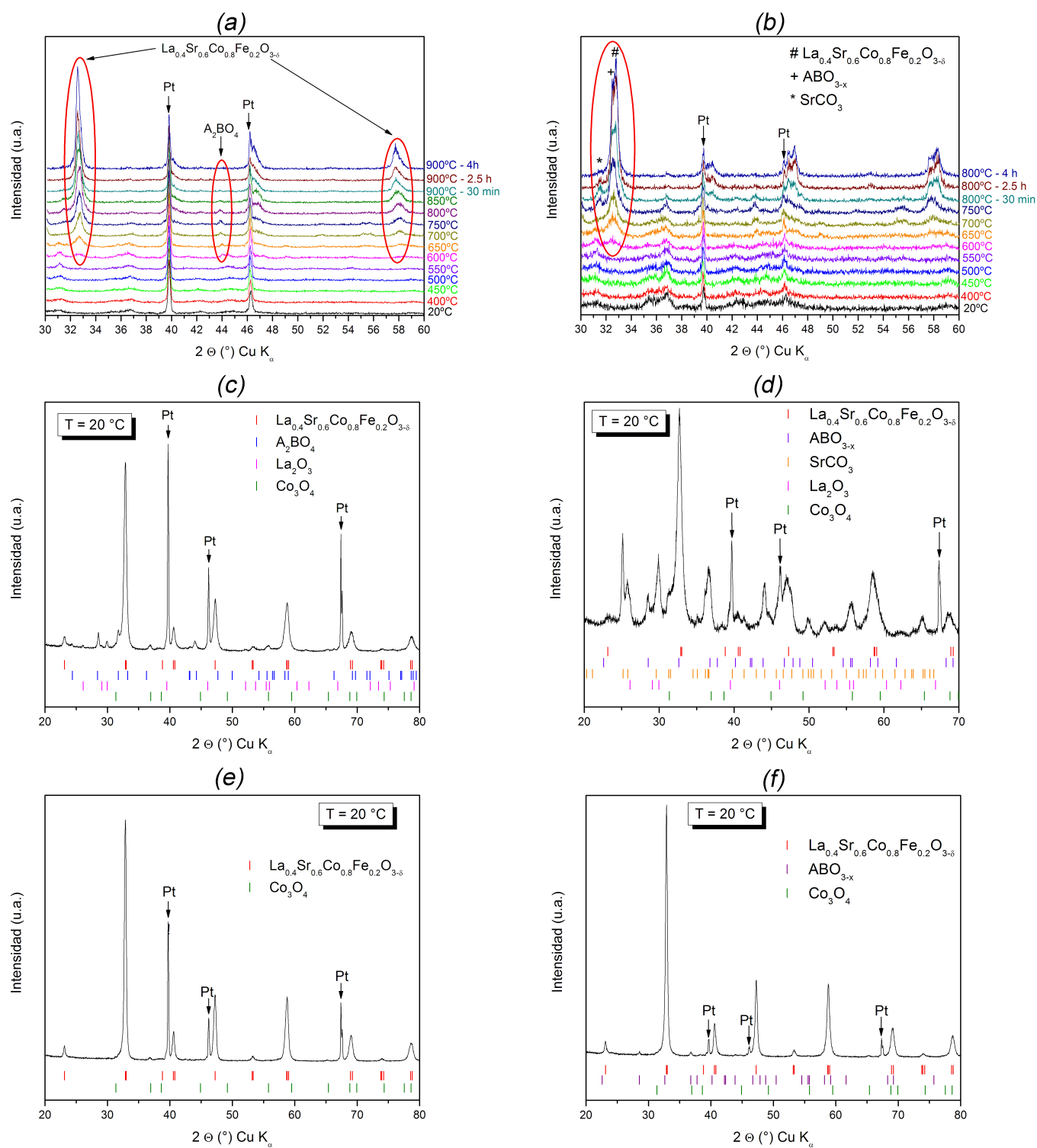


Figura 3.5: Difractogramas de RX en función de la temperatura correspondientes a geles calcinados a 400°C y preparados por los métodos de (a) Acetatos y (b) HMTA. Difractogramas de RX de alto tiempo de conteo colectados a temperatura ambiente correspondiente a polvos preparados por: Acetatos (c) después de estar a una temperatura de 800 °C y (e) después de estar a una temperatura de 900 °C; y HMTA (d) después de estar a una temperatura de 700 °C y (f) después de estar a una temperatura de 800 °C.

perovskita LSCFO aumentan con la temperatura, mientras que la intensidad de los picos de la fase  $\text{ABO}_{3-x}$  disminuye. Por otro lado, la fase estrocionita desaparece completamente recién después de mantener la muestra a 800 °C por 4 horas. El difractograma colectado a temperatura ambiente luego de este lapso (Figura 3.5(f)) muestra que la perovskita LSCFO se encuentra completamente formada<sup>5</sup>. Cabe aclarar que aunque la presencia de la fase estrocionita fue observada por otros autores en el proceso de formación de fase por el método de nitratos-citratos, la temperatura de descomposición reportada es mayor (900°C - 1100°C) [30, 66, 67].

En síntesis, los experimentos de difracción de RX llevados a cabo *in-situ* en una cámara de alta temperatura permitieron estudiar la formación de la fase LSCFO en polvos preparados por los métodos de Acetatos y HMTA. Las fases intermedias involucradas en el proceso de formación de la fase LSCFO de los polvos preparados por Acetatos son similares a las reportadas por Galenda *et al* [67] para el método de nitratos-citratos. Sin embargo, mientras que este autor observó la presencia de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y la fase denominada  $\text{A}_2\text{BO}_4$  aún después de tratar la muestra a 900°C por 26 hs., en los polvos estudiados en esta tesis la fase se encuentra completamente formada después de un tratamiento a 900°C por 4 hs. Por otro lado, la formación de la fase LSFCO en polvos preparados por HMTA involucra la fase deficiente en oxígeno  $\text{ABO}_{3-\delta}$ , como así también  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Además, el análisis realizado corroboró que la temperatura de formación de la fase LSCFO para este método (desarrollado durante el transcurso de esta tesis) es de tan sólo 800°C, mientras que las reportadas usualmente en la literatura son de 900°C o más [22, 23, 30, 66, 67].

## Caracterización microestructural

Para cada método de preparación se estudiaron dos muestras de polvos tratadas térmicamente a dos temperaturas diferentes: la mínima necesaria para la formación de la fase LSCFO y otra ligeramente inferior (ver Tabla 3.2). La elección de estas temperaturas se debe a dos razones: 1) la pintura utilizada posteriormente para la deposición de los cátodos fue preparada con polvos tratados térmicamente a una temperatura un poco menor que la necesaria para formación de la fase, a fin de evitar el posterior crecimiento del tamaño de cristalita en la etapa de preparación de los cátodos<sup>6</sup>; y 2) la manipulación de los polvos es más sencilla que la de las películas, por lo que la caracterización de los polvos tratados térmicamente a la mínima temperatura necesaria para la formación de la fase puede aportar información complementaria sobre los cátodos (por ejemplo, valoración cualitativa del área superficial), teniendo en cuenta las diferencias entre ambas formas de agregación.

La Figura 3.6 muestra los difractogramas de RX de los polvos listados en la Tabla 3.2. En los polvos A800 y H750 todavía se encuentran fases intermedias, mientras que en los polvos A900 y H800 la fase perovskita LSCFO se encuentra completamente formada. El polvo A800 muestra la presencia de la fase perovskita LSCFO y pequeñas cantidades de las fases  $\text{A}_2\text{BO}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Este comportamiento se encuentra en concordancia con lo registrado durante el proceso de formación de fase, donde la fase  $\text{A}_2\text{BO}_4$  recién desaparecía a los 900 °C. En el caso del polvo H750 se observa la presencia de la fase perovskita LSCFO, la fase deficiente en oxígeno  $\text{ABO}_{3-x}$  y la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

<sup>5</sup>También se encuentran presentes pequeñas cantidades de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (cuyo origen ya fue explicado en la sección 2.1.1) y de la fase  $\text{ABO}_{3-x}$ . La presencia de esta última fase se debe probablemente a que se enfrió la muestra con una rampa rápida, ya que no fue observada en polvos enfriados con una rampa lenta como se muestra en la siguiente sección.

<sup>6</sup>Los cátodos deben ser tratados a una temperatura mayor que los polvos para lograr adherencia entre la película y el sustrato, lo que produce el crecimiento del tamaño de cristalita.

Muestra	Método	T <sub>S</sub> (°C)	Tamaño de cristalita (nm)	Área superficial (m <sup>2</sup> /gr)
A800	Acetatos	800	22.25 (0.03) <sup>a</sup>	8.3 ± 0.1
A900	Acetatos	900	45.39 (0.28) <sup>a</sup>	4.15 ± 0.05
H750	HMTA	750	18.08 (0.06) <sup>a</sup>	12.35 ± 0.02
H800	HMTA	800	23.70 (0.13) <sup>a</sup>	10.5 ± 0.1

<sup>a</sup> Los números entre paréntesis son una estimación del grado de anisotropía estimado por el programa *FullProf Suite*.

Tabla 3.2: Temperatura de síntesis, tamaño de cristalita estimado a partir de datos de XRD y área superficial determinada por BET de polvos preparados por Acetatos y HMTA.

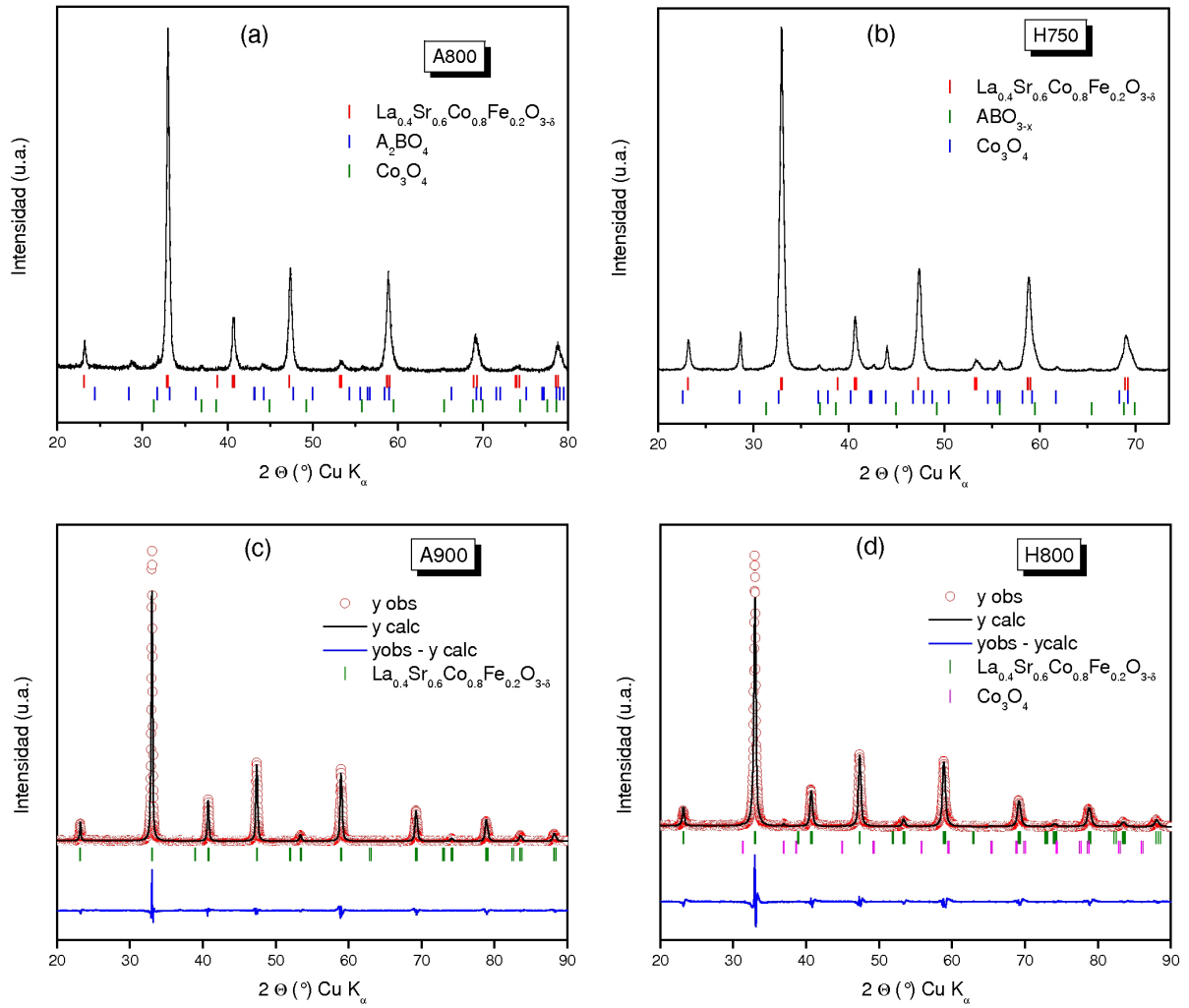


Figura 3.6: Difractogramas de RX correspondientes a polvos (a) preparados por Acetatos y tratados térmicamente en aire a 800 °C por 6 hs. y (b) preparados por HMTA y tratados térmicamente en aire a 750 °C por 6 hs. Refinamiento Le Bail de difractogramas de RX correspondientes a polvos (c) preparados por Acetatos y tratados térmicamente en aire a 900 °C por 6 hs. ( $R_{wp} = 13,2$  -  $\chi^2 = 4,38$  -  $R_{Bragg} = 0,838$  -  $R_F = 0,815$ ) y (d) preparados por HMTA y tratados térmicamente en aire a 800 °C por 6 hs. ( $R_{wp} = 16,4$  -  $\chi^2 = 5,69$  -  $R_{Bragg} = 0,596$  -  $R_F = 0,612$ ).

El tamaño de cristalita fue estimado por medio de un refinamiento Le Bail considerando todo el rango de  $2\theta$  en el caso de los polvos A900 y H800, mientras que para los polvos A800 y H750 sólo se consideraron los picos a los que únicamente contribuye la fase perovskita LSCFO ( $2\theta \sim 23^\circ$  y  $40,7^\circ$ ). Este criterio se adoptó debido a la complejidad de realizar un refinamiento Le Bail en todo el rango de  $2\theta$  considerando la presencia de tres fases cuyas reflexiones se superponen y a la imposibilidad de realizar un refinamiento Rietveld por no contar con un modelo estructural completo de las fases  $A_2BO_4$  y  $ABO_{3-x}$ . Los polvos tratados térmicamente entre 750 y 800 °C (A800, H750 y H800) tienen un tamaño de cristalita similar sin importar el método de preparación (ver Tabla 3.2) y, a su vez, este es la mitad que el correspondiente al polvo tratado térmicamente a 900 °C. Estos tamaños son menores que los usualmente reportados en la literatura para el método de nitratos-citratos (66-88 nm) [66, 67].

Los valores de área superficial específica determinada por BET (ver Tabla 3.2) son similares a los reportados para polvos de LSCFO tratados a las mismas temperaturas pero sintetizados por el método de nitratos-citratos [70], lo que indicaría que el área superficial esta principalmente determinada por la temperatura del tratamiento térmico.

Las imágenes de TEM de campo claro de polvos preparados por Acetatos y HMTA y tratados térmicamente a la temperatura mínima necesaria para la formación de la fase LSCFO (A900 y H800, respectivamente) son mostradas en la Figura 3.7. Dichas imágenes revelan que el polvo preparado por HMTA posee partículas más pequeñas y uniformes y una distribución de tamaño más homogénea. Como consecuencia del menor tamaño de partícula, los polvos preparados por HMTA tienen mayor área superficial (ver Tabla 3.2). Mientras que la forma de la partículas y la distribución de tamaños estarían influenciadas principalmente por el método de preparación, el área superficial y los tamaños de cristalita y partícula estarían determinados fundamentalmente por la temperatura del tratamiento térmico.

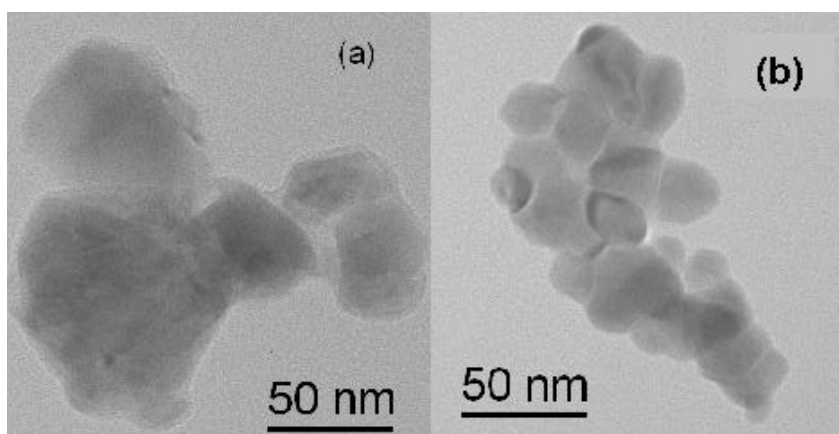


Figura 3.7: Imágenes de TEM de campo claro correspondientes a polvos (a) preparados por Acetatos y tratados térmicamente en aire a 900 °C por 6 hs. (A900) y (b) preparados por HMTA y tratados térmicamente en aire a 800 °C por 6 hs. (H800).

## 3.2. Caracterización microestructural y electroquímica de los cátodos

En esta sección se detallan los resultados de la caracterización microestructural y electroquímica de cátodos depositados por *Spin Coating* (ver sección 2.1.3) utilizando pinturas preparadas con los polvos preparados por *Spray Pyrolysis* descritos en la sección 3.1.1 y con los polvos A800 y H750 (ver secciones 2.1.1 y 3.1.2). Además, los resultados obtenidos se comparan con otros reportados en la literatura y resumidos en la Tabla 3.3.

Cátodo	Electrolito	T <sub>TT</sub> (°C)	Espesor (μm)	Partícula (nm)	Ref.
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> ( <i>Spray Pyrolysis</i> )	Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>	800 (1 h)	12±1	470 ± 220 <sup>a</sup> 37.7 (0.2) <sup>b</sup>	Esta tesis [41]
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (Acetatos)	Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>	900 (6 hs)	11±3	180 ± 40 <sup>a</sup> 46.2 (0.36) <sup>b</sup>	Esta tesis [35]
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (HMTA)	Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>	800 (6 hs)	10±2	130 ± 30 <sup>a</sup> 20.39 (0.02) <sup>b</sup>	Esta tesis [35]
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>	1000	20	600 250 <sup>b</sup>	Grunbaum <i>et al</i> [23]
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,05</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>	900	<sup>c</sup>	150	Deganello <i>etal</i> [30]
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>	<sup>d</sup>	2	<sup>c</sup>	Yoon <i>et al</i> [24]
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>	800	10-15	<sup>c</sup>	Dusastre <i>etal</i> [15]
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub>	YSZ	900	20	100-200	Murray <i>et al</i> [71]
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce <sub>0,85</sub> Sm <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	1000	20	<sup>c</sup>	Shao <i>et al</i> [1]
Ba <sub>0,25</sub> La <sub>0,25</sub> Sr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub>	650	0.6	35	Beckel <i>et al</i> [68]

<sup>a</sup> Tamaño de partícula determinado por SEM.

<sup>b</sup> Tamaño de cristalita estimado a partir de datos de XRD. Los números entre paréntesis son una estimación del grado de anisotropía estimado por el programa *FullProf Suite*.

<sup>c</sup> No reportado.

<sup>d</sup> Depositado por *Pulse Laser Deposition* (PLD) a 100-500 °C. Las mediciones de impedancia se realizaron en atmósfera de oxígeno puro.

Tabla 3.3: Naturaleza del cátodo, composición del electrolito, temperatura del tratamiento térmico, y espesor y tamaño de partícula de cátodos correspondientes a celdas simétricas preparadas por *Spray Pyrolysis*, Acetatos y HMTA y otras reportadas en la literatura.

Los difractogramas de RX correspondientes a celdas simétricas de LSCFO/GDC/LSCFO fabricadas a partir de polvos preparados por *Spray Pyrolysis* y Acetatos sólo muestran las reflexiones correspondientes a las fases LSCFO y GDC (ver Figuras 3.8(a) y (b)). La celda con cátodo fabricado a partir de polvos preparados por el método de HMTA, presenta además la fase ABO<sub>3-x</sub>. En ninguno de los tres casos se encuentran evidencias de reacción química entre el cátodo y el electrolito.

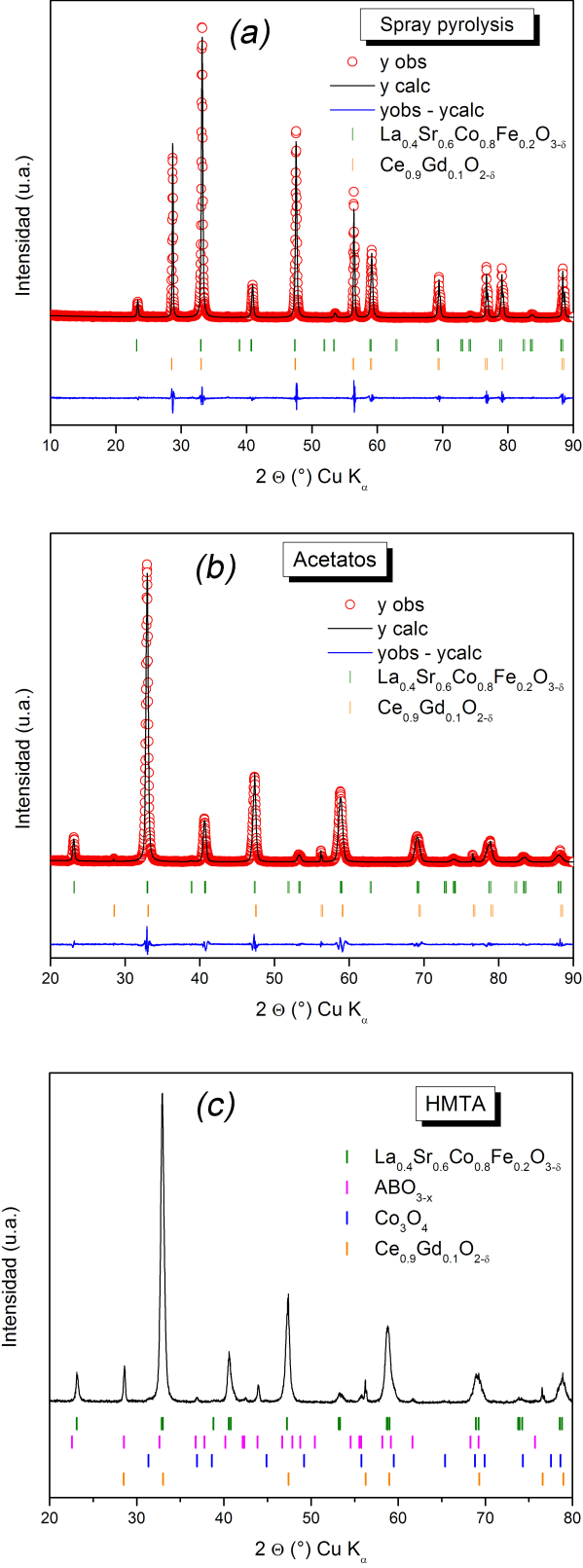


Figura 3.8: Refinamiento de Le Bail de difractogramas de RX correspondientes a celdas de LSCFO/GDC/LSCFO fabricadas con polvos preparados por (a) *Spray Pyrolysis* ( $R_{wp} = 12,7$  -  $\chi^2 = 2,65$  -  $R_{Bragg} = 0,432$  -  $R_F = 0,606$ ) y (b) Acetatos ( $R_{wp} = 12,8$  -  $\chi^2 = 2,80$  -  $R_{Bragg} = 0,298$  -  $R_F = 0,284$ ). (c) Difractograma de RX de una celda de LSCFO/GDC/LSCFO fabricada con polvos preparados por HMTA

El tamaño de cristalita<sup>7</sup> de los cátodos preparados por métodos químicos es similar al correspondiente a los polvos tratados térmicamente en las mismas condiciones; esto es, A900 y H800 para los métodos de Acetatos y HMTA, respectivamente (ver Tablas 3.2 y 3.3). El cátodo preparado por la técnica de *Spray Pyrolysis* tiene un tamaño de cristalita mayor que el cátodo preparado por HMTA ( $\sim 38$  nm vs  $\sim 20$  nm), a pesar que los polvos de partida presentan tamaño de cristalita similar ( $\sim 23$  nm y  $\sim 18$  nm, respectivamente), que la temperatura del tratamiento térmico es la misma para ambos y que el tiempo del tratamiento térmico es menor en el caso del primero. Esto demuestra que los polvos preparados por *Spray Pyrolysis* presentan una nanoestructura que es afectada fuertemente por el tratamiento térmico, lo que podría atribuirse a la rápida formación de la fase LSCFO que ocurre durante el proceso de *pyrolysis* [39].

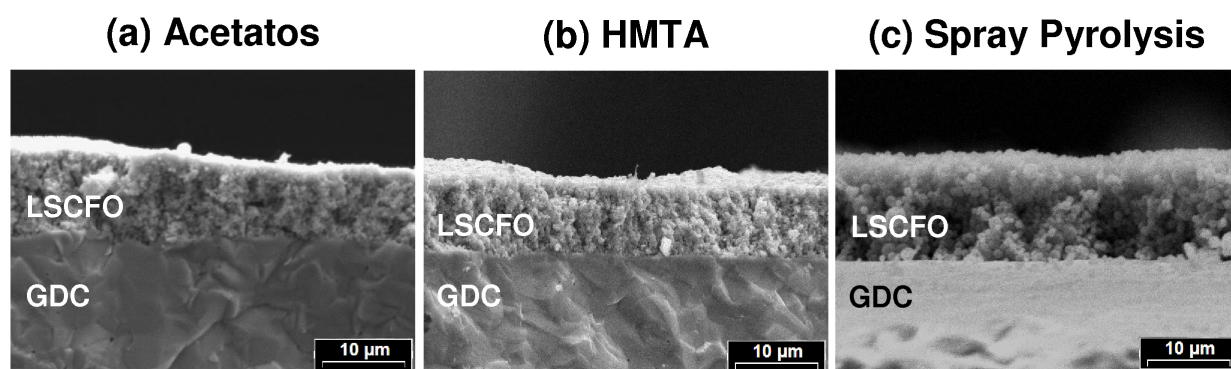


Figura 3.9: Imágenes de SEM correspondientes a la sección transversal de celdas de LSCFO/GDC/LSCFO fabricadas con polvos preparados por (a) Acetatos, (b) HMTA y (c) *Spray Pyrolysis*. La película porosa superior corresponde al cátodo de LSCFO y el substrato denso inferior corresponde al electrolito de GDC.

Las imágenes de la sección transversal de las celdas de LSCFO/GDC/LSCFO preparadas por los métodos de *Spray Pyrolysis*, Acetatos y HMTA muestran que el espesor de las películas de LSCFO es similar (ver Figura 3.9 y Tabla 3.3). Sin embargo, los cátodos preparados por Acetatos y HMTA tienen cuatro capas depositadas por *Spin Coating*, mientras que el preparado por *Spray Pyrolysis* tiene sólo una. Esto sólo puede atribuirse a una mayor viscosidad de la pintura preparada con polvos sintetizados por *Spray Pyrolysis*, debido a que estos presentan un tamaño y una morfología diferente a los de los polvos preparados por métodos químicos. Un estudio de las distintas pinturas como el reportado para la pintura preparada con polvos sintetizados por Acetatos [42] podría servir para brindar más información sobre este punto, aunque se encuentra fuera del alcance de esta tesis.

<sup>7</sup>Siguiendo en mismo criterio aplicado a los polvos, se estimó el tamaño de cristalita por medio de un refinamiento Le Bail considerando todo el rango de  $2\theta$  en el caso de las celdas preparadas por Acetatos y *Spray Pyrolysis* y sólo los picos ubicados en  $2\theta \sim 23^\circ$  y  $40,7^\circ$  para la celda fabricada con el método de HMTA.



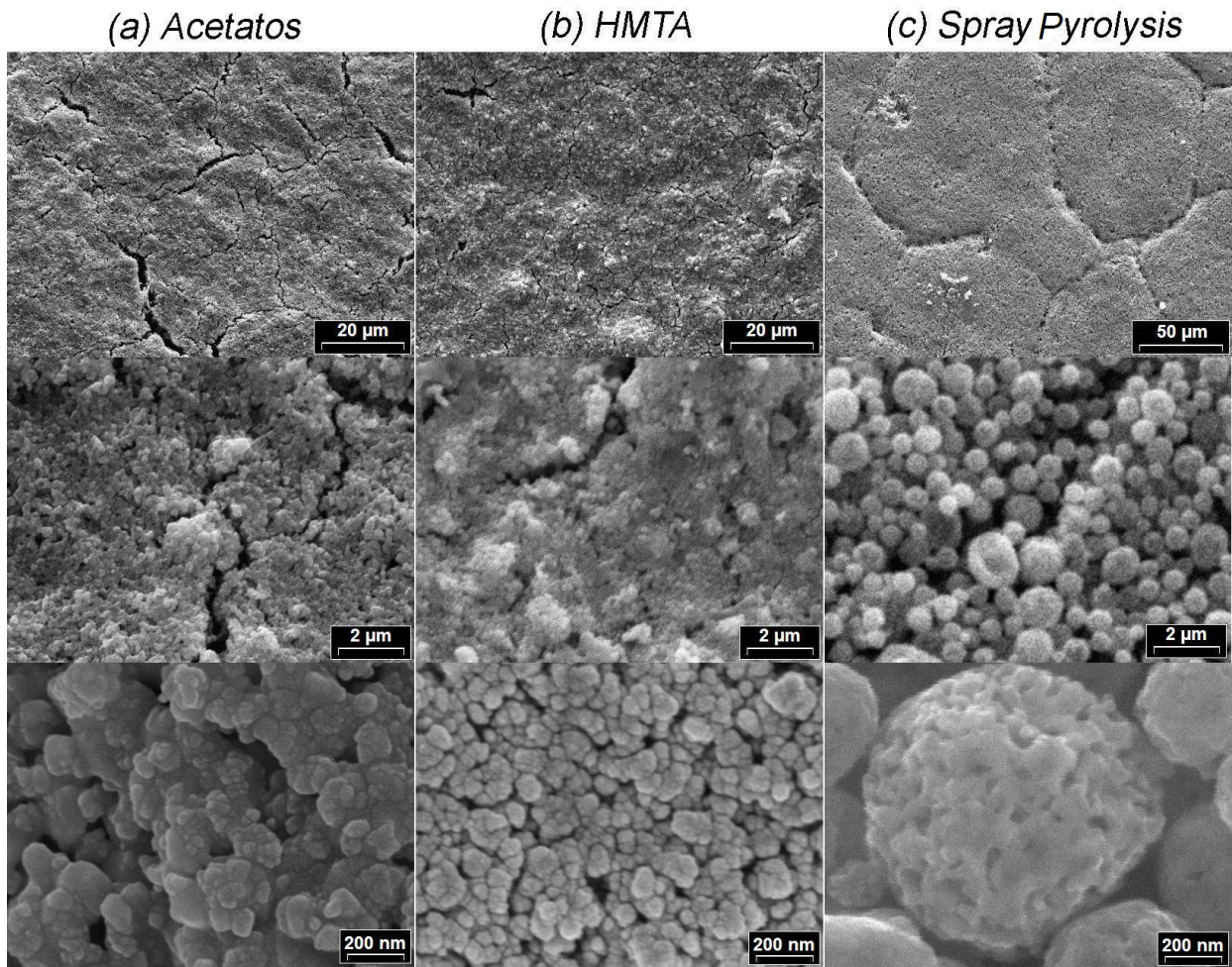


Figura 3.10: Imágenes de SEM de diferentes magnificaciones correspondientes a celdas de LSCFO/GDC/LSCFO fabricadas con polvos preparados por (a) Acetatos, (b) HMTA y (c) *Spray Pyrolysis*.

En la Figura 3.10, se observa que la morfología de los cátodos depende fuertemente del método de preparación de los polvos de partida. Las superficies de todos los cátodos presentan grietas, lo que parece estar relacionado con el método de deposición. Sin embargo, el tamaño de las grietas exhibidas por la superficie del cátodo de *Spray Pyrolysis* es mayor que las correspondientes a los cátodos preparados por métodos químicos, como se puede ver por el diferente rango de las escalas. Asimismo, el cátodo preparado por *Spray Pyrolysis* presenta una porosidad a mayor escala que la de los cátodos preparados por los otros dos métodos. Es interesante comparar las distintas morfologías mostradas en las tres imágenes de mayor magnificación (ubicadas en la parte inferior de la Figura). Mientras que el cátodo preparado por Acetatos se compone de partículas densas que tienen otras de menor tamaño adheridas a superficie, el cátodo de HMTA se compone de partículas de morfología y tamaño bastante uniforme que se encuentran adheridas entre sí. Por otro lado, el cátodo de *Spray Pyrolysis* presenta partículas de morfología esférica con una superficie altamente porosa e irregular.

La Figura 3.11 muestra imágenes de TEM de alta magnificación del cátodo correspondiente a una celda simétrica de LSCFO/GDC/LSCFO preparada a partir de polvos sintetizados por el método de HMTA (Figura 3.11(a)) y cortada por FIB. Dentro del material se observan dos dominios monocristalinos (ubicados dentro de las zonas marcadas con círculos en la Figura), uno con una extensión de  $\sim 2$  nm y otro de entre 10 y 15 nm. En el resto del material



mostrado en esta imagen no se observa dicho ordenamiento, sino cierto desorden cristalino de apariencia "amorfa" que podría ser descrito como un ordenamiento de corto alcance (de unos pocos planos atómicos). Es importante notar que la zona "amorfa" no corresponde al sustrato amorfo poroso sobre el que está apoyada la muestra. Esta afirmación se basa en que el fondo observado a través de un poro del cátodo no presenta la misma apariencia observada en el material de cátodo (ver la zona ubicada a la izquierda en la Figura 3.11(a)). Esta apariencia "amorfa" también fue observada en varias zonas de un cátodo correspondiente a una celda simétrica de LSCFO/GDC/LSCFO preparada a partir de polvos sintetizados por Acetatos (ver Figura 3.11(b)). En ese sentido, otros autores han observado la existencia de zonas cristalinas embebidas en una matriz amorfa en óxidos de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  tanto en polvos preparados por el método de nitratos-citratos [72] como en películas depositadas por *Spray Pyrolysis* y cortadas por FIB [73]. Aunque la simple comparación de las imágenes de la Figura 3.11 con las reportadas en esos trabajos [72, 73] no permite establecer fehacientemente si los cátodos preparados por Acetatos y HMTA también presentan exactamente el mismo tipo de estructura, parecería que existe algún tipo de semejanza.

Por ejemplo, en otras zonas del cátodo de HMTA se pudo observar con mayor claridad la presencia de nanocristales con tamaños de unos pocos nanómetros. La Figura 3.12(a) muestra una imagen de campo claro de dicho cátodo en una zona adyacente a un poro (ubicado a la izquierda de la Figura). Las imágenes de campo claro se adquieren seleccionando el haz directo iluminándose sólo las zonas que no están en condición de difracción, por lo que las múltiples zonas oscuras de unos pocos nanómetros de extensión observadas en la Figura 3.12(a) corresponden a dominios monocristalinos nanométricos (o nanocristales) que están en condición de difracción. Cabe aclarar que la zona derecha de esta Figura también se ve oscura debido a la diferencia de espesor de la muestra, provocada por la presencia del poro. Los nanocristales también se hacen evidentes en la imagen de campo oscuro de la Figura 3.12(b), ya que en este caso la imagen es adquirida seleccionando un haz difractado y sólo se iluminan las zonas de la muestra que están en condición de difracción. Los planos cristalinos de algunos de los nanocristales se pueden observar claramente en la Figura 3.12(c).

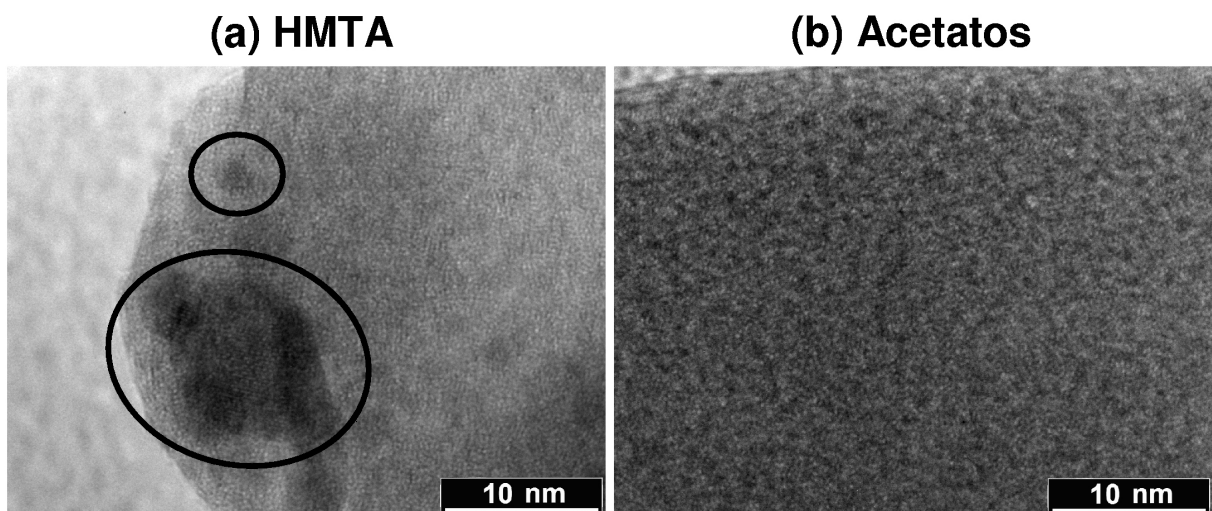


Figura 3.11: Imágenes de TEM de alta magnificación de cátodos de LSCFO preparados a partir de polvos sintetizados por (a) HMTA y (b) Acetatos. Los círculos indican las zonas donde se observan dominios monocristalinos.

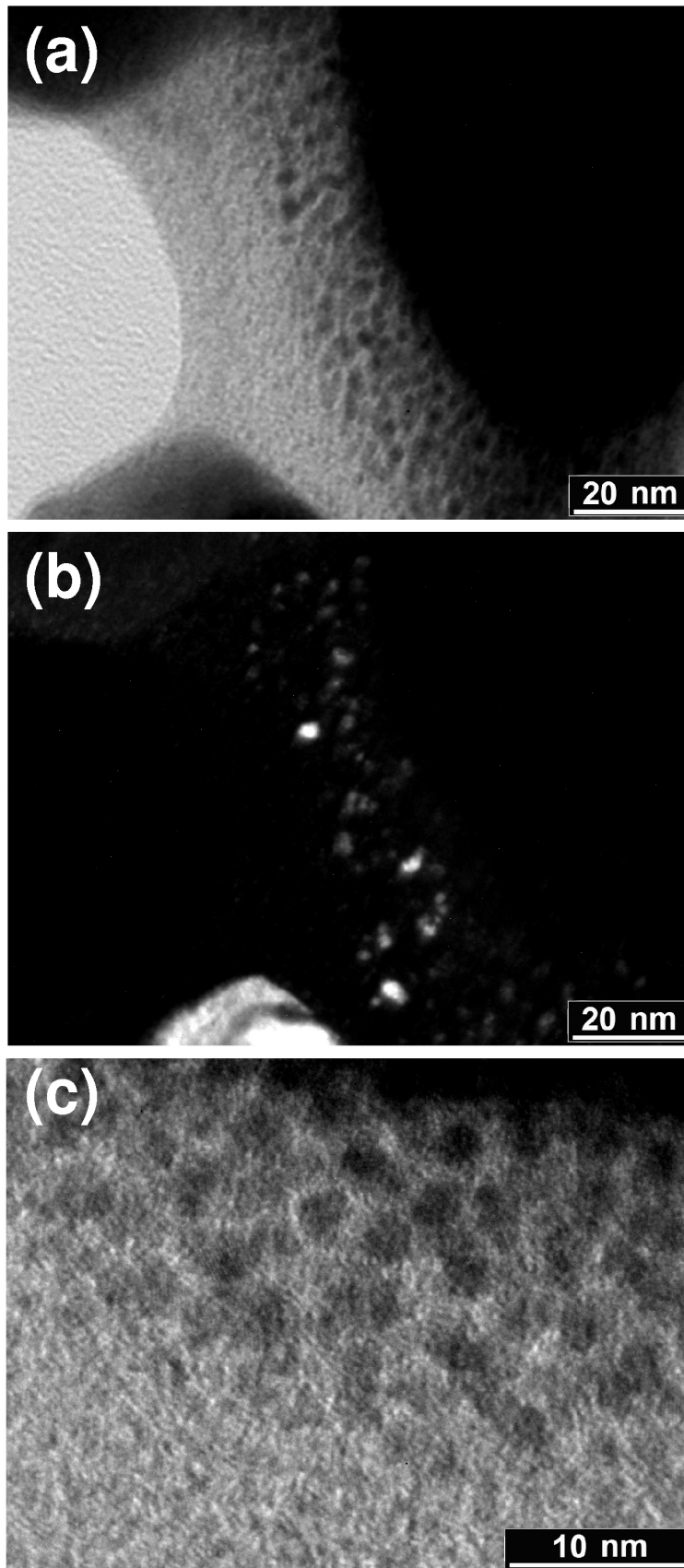


Figura 3.12: (a) Imagen de TEM de campo claro correspondiente a un cátodo de LSCFO preparado por el método de HMTA. (b) Imagen de campo oscuro de la misma zona que la mostrada en (a) y (c) imagen de alta magnificación de la misma zona mostrada en (a).

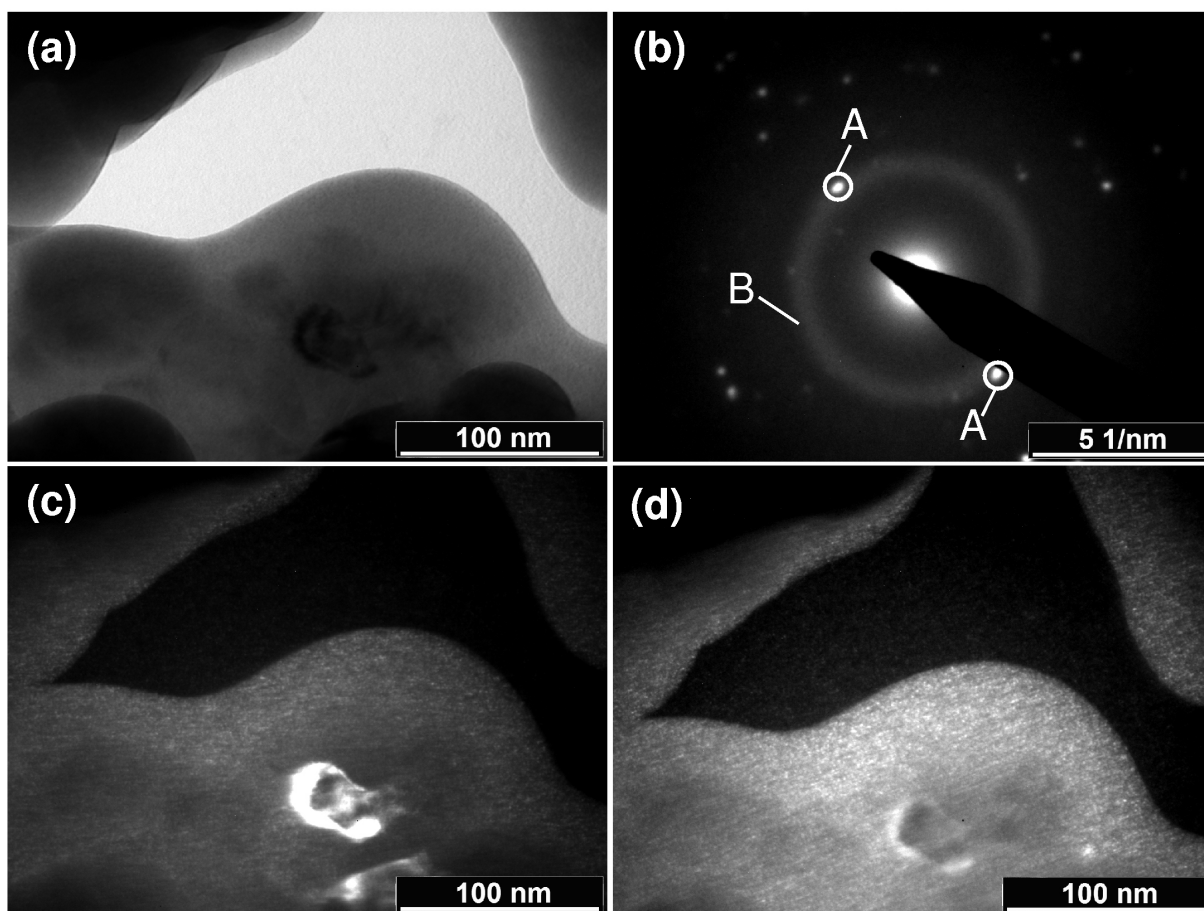


Figura 3.13: (a) Imagen de TEM de campo claro correspondiente a un cátodo de LSCFO preparado por el método de Acetatos. (b) Patrón de difracción de electrones de la zona mostrada en la parte inferior de la Figura (a). Imágenes de campo oscuro seleccionando los haces difractados identificados como (c) A y (d) B en el patrón de difracción mostrado en la Figura (b).

Los cátodos preparados por el método de Acetatos también presentarían una nanoestructura similar a la observada en los cátodos preparados por HMTA, tal como se muestra en la Figura 3.13. La parte (a) de dicha Figura es una imagen de campo claro del cátodo. El patrón de difracción de electrones correspondiente a la zona ubicada en la parte inferior de la Figura 3.13(a), se muestra en la Figura 3.13(b). En dicho patrón se observa un círculo difuso (marcado como B en la Figura), típico de zonas con ordenamiento de corto alcance (nanocristales) o amorfas [58]. Sobre este círculo también se observan dos haces difractados más intensos (marcados como A en la Figura). El radio del círculo B es igual a la distancia entre el haz directo (ubicado en el centro de la Figura) y los haces difractados A, indicando que todos corresponden a planos con la misma distancia interplanar. La familia de planos posibles para esta distancia interplanar son el  $\{110\}$  ( $d_{110} = 2.72 \text{ \AA}$ ) o el  $\{104\}$  ( $d_{104} = 2.71 \text{ \AA}$ ), ambos correspondientes a la perovskita  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  con grupo espacial  $R-3c$ . Para identificar a qué zona de la muestra corresponde cada haz, se adquirieron imágenes de campo oscuro seleccionando los haces difractados A y parte del círculo B. Al seleccionar los haces difractados A (ver Figura 3.13(c)), parte de la muestra se ilumina con mayor intensidad, indicando que en esa zona se encuentran los planos atómicos en condición de difracción que dan origen a los haces difractados A. Al seleccionar parte del círculo B (ver Figura 3.13(d)), la zona iluminada en la Figura 3.13(c) se oscurece y en la zona que la rodeada se

observan múltiples puntos pequeños de gran intensidad. Esto indica que existen múltiples zonas de pocos nanómetros de extensión (nanocristales) que se encuentran simultáneamente en condición de difracción, dando origen al círculo difuso B mostrado en la Figura 3.13(b).

Es importante notar que en los difractogramas de RX no se detectó la presencia de fases amorfas. Generalmente, cuando parte de una muestra es amorfa o tiene un ordenamiento de corto alcance, el difractograma de RX muestra oscilaciones anchas debidas a la zona amorfa que se superponen a las reflexiones de Bragg más angostas correspondientes al resto de la muestra. El resultado de esta superposición es un fondo de mayor intensidad al habitual y que muestra ondulaciones [47]. Estas oscilaciones no fueron observadas en ninguno de los difractogramas correspondientes a polvos y cátodos preparados por Acetatos y HMTA, aunque tampoco fueron observadas por los autores que observaron la presencia de una matriz amorfa en polvos de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  [72]. Sin embargo, si el volumen total de las zonas amorfas es mucho menor que el volumen total de las zonas cristalinas, la intensidad difractada por las zonas amorfas en su conjunto sería muy baja y se confundiría con el fondo del difractograma. Por este motivo, los datos de difracción de RX tampoco permiten determinar de manera fehaciente si existen o no de zonas amorfas en los cátodos preparados por Acetatos y HMTA.

Por otro lado, el tamaño de cristalita promedio estimado por difracción de RX para los cátodos preparados por HMTA ( $\sim 20$  nm) es mucho mayor que el tamaño de los nanocristales observados en la Figura 3.12. Esto podría deberse a que en la técnica de difracción de RX, el tamaño de cristalita se estima a partir de un promedio en volumen mientras que la técnica de TEM permite observar los cristallitos individualmente.

En base a las imágenes de TEM de alta magnificación y a lo comentado en los párrafos anteriores, se puede afirmar que las muestras nanoestructuradas preparadas por Acetatos y HMTA tienen efectos de tamaño y probablemente de tensiones debido a la presencia de los nanocristales (y posiblemente también de zonas amorfas), los cuales no han sido detectados a partir de los datos de difracción de RX.

En la Figura 3.14 se observa el gráfico de Arrhenius de los valores de ASR correspondientes a cátodos preparados por *Spray Pyrolysis*, Acetatos y HMTA comparados con otros reportados en la literatura (ver Tabla 3.3). Los valores de ASR del cátodo preparado por *Spray Pyrolysis* son casi dos órdenes de magnitud menores que aquellos correspondientes a un cátodo de idéntica composición preparado por el método de Acetatos a  $1000^\circ\text{C}$  y depositado por la técnica de aerografía [23]. Es importante notar que los dos cátodos tienen tamaños de partícula similares, por lo que los mejores resultados obtenidos con la técnica de *Spray Pyrolysis* podrían explicarse por su óptima morfología, la cual se compone de esferas con una superficie altamente porosa e irregular ofreciendo mayor cantidad de sitios para la adsorción de oxígeno. Esta también sería la razón por la cual el cátodo de *Spray Pyrolysis* presenta valores de ASR más bajos que otros reportados correspondientes a cátodos de la misma composición pero menor tamaño de partícula. Por otro lado, la forma esférica de las partículas puede no ser adecuada para lograr una buena área de contacto en la interfase electrodo/electrolito, lo que afectaría negativamente el desempeño global de la celda. Sin embargo, los resultados obtenidos son muy promisorios y podrían mejorarse aún más incorporando una capa densa de LSCFO o de LSCFO/GDC entre el cátodo y el electrolito para mejorar el contacto entre ambos, tal como propusieron Beckel *et al* [68].

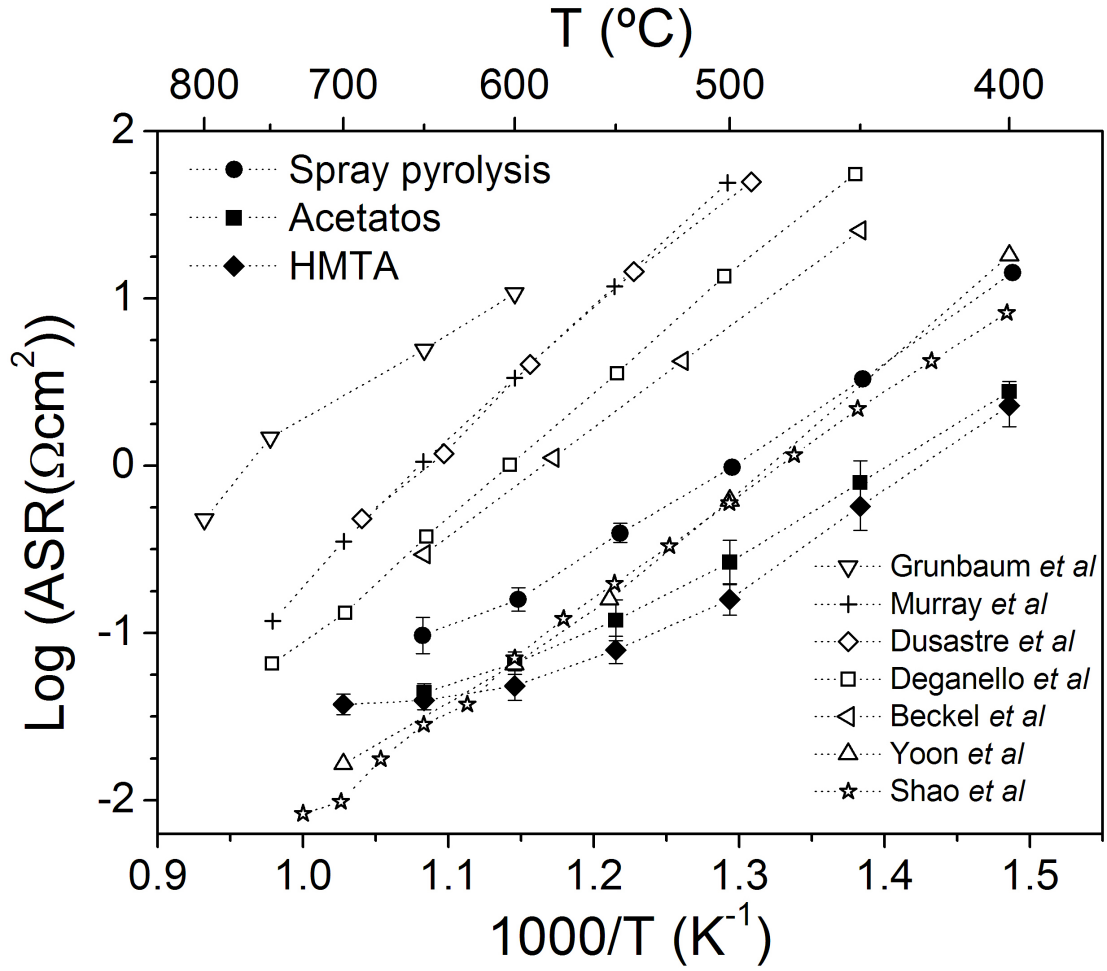


Figura 3.14: Gráfico de Arrhenius de los valores de ASR correspondientes a cátodos preparados por *Spray Pyrolysis*, Acetatos y HMTA comparados con otros reportados en la literatura.

Los valores de ASR obtenidos para los cátodos fabricados en base a polvos sintetizados por métodos químicos son aún menores que los correspondientes a la técnica de *Spray Pyrolysis*. En el rango entre 400°C y 500°C estos valores son más bajos que los correspondientes a un cátodo de LSCFO con una microestructura de alto rendimiento compuesta de columnas y nanoporos verticalmente alineados medidos en oxígeno [24] y aún menores que los correspondientes al mejor cátodo conocido para IT-SOFC como es el BSCFO (ver Tabla 3.3) [1]. Tal como se demostrará en el Capítulo 4, estos resultados se deben a la óptima nano/microestructura de los cátodos preparados por Acetatos y HMTA, caracterizada por la presencia de nanocristales y un área superficial que ofrecería gran cantidad de sitios para la adsorción de oxígeno.

### 3.3. Conclusiones

Se estudió el proceso de formación de la fase en polvos preparados por los métodos de Acetatos y HMTA, arribando a la conclusión que la mínima temperatura necesaria para la completa formación de la fase perovskita LSCFO de los polvos preparados por el método de HMTA es al menos 100°C menor que la necesaria para otros métodos como el de Acetatos

y el de nitratos-citratos [30, 66, 67].

Por otro lado, la caracterización microestructural de los polvos de partida utilizados para preparar los cátodos, reveló que en todos los casos se trata de polvos con partículas policristalinas submicrométricas y tamaños de cristalita del orden de los 20 nm (menores que los usualmente reportados para el método de nitratos-citratos [30, 66, 67]). Los polvos preparados por la técnica de *Spray Pyrolysis* presentan una morfología esférica con una superficie altamente porosa e irregular, lo que le confiere un área superficial del mismo orden que los polvos preparados con métodos químicos a pesar de tener un tamaño de partícula mayor.

La microestructura de los cátodos obtenidos depende fuertemente de la morfología del polvo de partida, la cual a su vez depende del método de preparación. De igual manera, los valores de ASR de cátodos para IT-SOFCs dependen fuertemente de su microestructura y morfología y éstos pueden cambiar más de dos órdenes de magnitud para idéntica composición. Así, el cátodo de *Spray Pyrolysis* compuesto por partículas esféricas con un área altamente porosa e irregular presenta valores de ASR más bajos que otros reportados correspondientes a cátodos con menor tamaño de partícula y composición similar. Por otro lado, la óptima nano/microestructura de los cátodos preparados por Acetatos y HMTA, caracterizada por la presencia de nanocristales y un área superficial que ofrecería gran cantidad de sitios para la adsorción de oxígeno, permite obtener en el rango 400 - 500 °C valores de ASR incluso menores que los correspondientes al mejor cátodo reportado para IT-SOFC como es el BSCFO [1]. Todo esto indica que las tres técnicas estudiadas (*Spray Pyrolysis*, Acetatos y HMTA) son muy promisorias para el desarrollo de cátodos para IT-SOFC. En particular, el método de HMTA desarrollado durante el transcurso de esta tesis permitió fabricar cátodos con valores de ASR tan bajos como  $0,05 \Omega\text{cm}^2$  a una temperatura de 600°C y  $0,18 \Omega\text{cm}^2$  a apenas 550°C, lo que se encuentra muy cercano al valor de  $0,15 \Omega\text{cm}^2$  propuesto por Skinner como meta para estos cátodos [5].

## Capítulo 4

# Estudio de la reacción de reducción de oxígeno

### 4.1. Introducción

En este capítulo se investigan los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno en cátodos nanoestructurados de alto rendimiento preparados por Acetatos y HMTA utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

El capítulo consta de tres secciones principales. La primera es una descripción del mecanismo global de reacción y de las distintas etapas involucradas en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y el uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para determinar sus etapas limitantes. La segunda sección trata sobre el estudio de la ORR en cátodos nanoestructurados de alto rendimiento preparados a partir de los métodos de Acetatos y HMTA. En la tercer sección se discuten los posibles orígenes del alto rendimiento electroquímico observado en dichos cátodos en base a los resultados obtenidos en la segunda sección.

El modelo desarrollado propone dos contribuciones: una de alta frecuencia relacionada a la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material de cátodo y representada por un elemento Warburg, y otra de baja frecuencia relacionada a la difusión en fase gaseosa pura a altas temperaturas y colimitada con adsorción disociativa a bajas temperaturas (representada por subcircuito paralelo  $R//CPE$ ). Además, se pudo demostrar que el origen del alto rendimiento observado en los cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA desarrollados durante el transcurso de esta tesis radica en la notoria reducción de la resistencia de Warburg. Dicha reducción se debería a la presencia de nanocristales en el material de cátodo, lo que constituye un aporte novedoso en el diseño de materiales para cátodos de alto rendimiento para IT-SOFC.

### 4.1.1. Etapas de la reacción de reducción de oxígeno

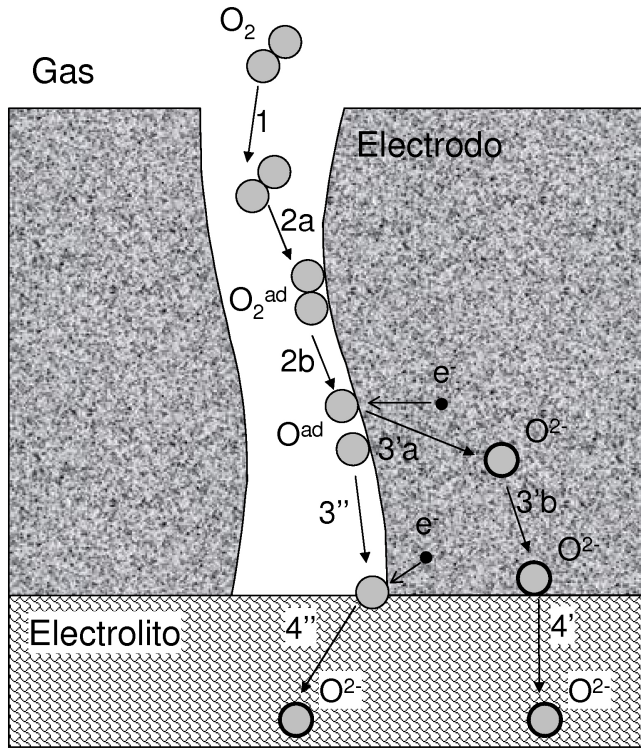
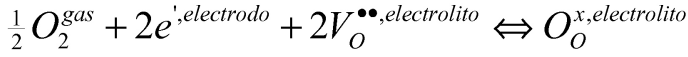
Tal como se señaló en el Capítulo 1, el sobrepotencial relacionado a la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo aumenta al disminuir la temperatura de operación de la celda (ver Figura 1.7). Por este motivo, es muy importante el estudio de la ORR y la identificación de sus etapas limitantes a fin de desarrollar estrategias que permitan la reducción del sobrepotencial catódico en las IT-SOFC.

Según la literatura [11], las etapas involucradas en la reacción de reducción de oxígeno son las siguientes (ver Figura 4.1):

1. Difusión del oxígeno molecular en fase gaseosa libre y/o dentro de los poros del electrodo.
2. (a-b) Adsorción/desorción de oxígeno molecular y posterior disociación. Esta etapa también puede ocurrir en un solo paso de adsorción disociativa. Además, en esta etapa se puede producir la reducción parcial del oxígeno formando especies electroactivas.
3. Transporte del oxígeno y/o especies electroactivas a la interfase electrodo/electrolito.  
(3'a-b) Sólo en el caso que el material de electrodo sea un conductor mixto (MIEC), esta etapa involucra los siguientes pasos: transferencia de carga (reducción del oxígeno), incorporación iónica al material de electrodo y difusión de  $O^{-2}$  dentro del mismo.  
(3'') Si el material de electrodo es un conductor electrónico, se produce la difusión superficial del oxígeno adsorbido ( $O^{ad}$ ) o de las especies electroactivas.
4. Incorporación de especies electroactivas al electrolito.  
(4') En el caso de conductores mixtos (MIEC), esto puede ocurrir en toda la interfase electrodo/electrolito también llamada *double phase boundary* (DPB).  
(4'') En el caso de conductores electrónicos, esta etapa sólo puede ocurrir en los llamados puntos triples (*triple phase boundary* - TPB) donde se encuentran en contacto el oxígeno, el cátodo y el electrolito. Esta característica de los conductores electrónicos ofrece menos puntos de reacción que los correspondientes a un conductor mixto y, por lo tanto, la ORR es menos eficiente en estos materiales.

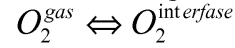
Dada la variedad y complejidad de los procesos involucrados, es difícil saber qué etapas realmente suceden en la ORR y si ocurren en forma sucesiva o simultánea. Sin embargo, en los sistemas reales algunas etapas son más lentas que otras, siendo estas etapas limitantes las que definen la velocidad de la reacción. Cuáles son las etapas que dominan la reacción depende de variables como la temperatura, la presión parcial de oxígeno y la microestructura, composición y naturaleza (conductor electrónico o mixto) del cátodo. Por lo tanto, la identificación de las etapas limitantes de la ORR es un paso fundamental en el desarrollo de estrategias que permitan reducir el sobrepotencial catódico en las IT-SOFC.



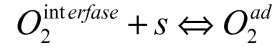


s: sitio de adsorción disponible en la superficie

**1. Difusión en fase gaseosa**



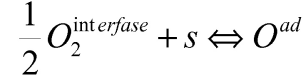
**2a. Adsorción-desorción no disociativa de  $O_2$**



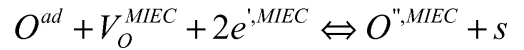
**2b. Disociación**



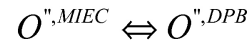
**2a-b. Adsorción disociativa**



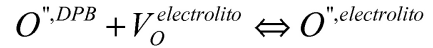
**3'a. Transferencia de carga e incorporación iónica al electrodo**



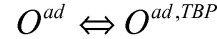
**3'b. Difusión de  $O^{2-}$  en el interior del electrodo**



**4'. Transferencia iónica en la interfase electrodo/electrolito**



**3''. Difusión superficial de  $O^{ad}$**



**4''. Transferencia iónica en el punto triple**

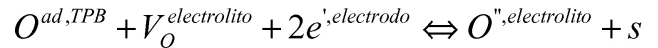


Figura 4.1: Etapas de la reacción de reducción de oxígeno reportados o teorizados en la literatura y sus correspondientes ecuaciones en la notación de Kröger-Vink [74].

#### 4.1.2. La espectroscopía de impedancia electroquímica aplicada al estudio de la reacción de reducción de oxígeno

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica ampliamente utilizada para la identificación de las etapas limitantes de la reacción de reducción de oxígeno. Consiste en aplicar una señal sinusoidal de baja amplitud (voltaje o corriente) al sistema bajo estudio, medir la respuesta (corriente o tensión) y determinar la impedancia del sistema en función de la frecuencia de la señal aplicada tal como se explica a continuación.

Por ejemplo, si se aplica al sistema una señal  $\Delta E \sin(\omega t)$  superpuesta a una tensión continua  $E_0$ , la respuesta será una corriente sinusoidal  $\Delta I \sin(\omega t + \phi)$  superpuesta a una corriente continua  $I_0$ <sup>1</sup>. A su vez, considerando que la amplitud  $\Delta E$  es pequeña<sup>2</sup>, se puede derivar una expresión para la amplitud de la corriente de respuesta a partir de su expansión en series de Taylor:

$$\Delta I = \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_0, I_0} \Delta E + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 I}{\partial E^2} \right)_{E_0, I_0} (\Delta E)^2 + \dots \approx \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_0, I_0} \Delta E \quad (4.1)$$

Asimismo, la corriente  $I(\omega t)$  producida en cada una de las etapas de la ORR puede ex-

<sup>1</sup>En esta tesis se trabajaron con celdas simétricas, por lo que  $E_0$  e  $I_0 = 0$ .

<sup>2</sup>Para cumplir con esta condición en esta tesis se adoptó  $\Delta E = 10$  mV

presarse como:

$$I(\omega t) = nFv \quad (4.2)$$

donde  $n$  es el número de electrones involucrado en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday y  $v$  es la velocidad del proceso, la cual depende de la naturaleza de los procesos físicos, químicos y electroquímicos involucrados en la misma.

Por otro lado, la impedancia se define de la siguiente manera:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = Z' + jZ'' = |Z|e^{j(\omega t + \phi)} \quad (4.3)$$

por lo que su amplitud ( $|Z|$ ) y fase ( $\phi$ ) dependerán de la corriente de respuesta y, consecuentemente, de la naturaleza de los procesos involucrados en el sistema bajo estudio.

El uso de la técnica de EIE para determinar las etapas limitantes de una reacción involucra varios pasos. Primero, se obtiene un espectro de impedancia en función de la frecuencia de la señal aplicada, el cual es representado en diagramas de Nyquist ( $Z'$  vs  $-Z''$ ) o de Bode ( $|Z|$  vs  $\text{Log } \omega$  y  $\phi$  vs  $\text{Log } \omega$ ) como los mostrados en la Figura 4.2. A continuación, se propone un circuito compuesto por una combinación de uno o más elementos en serie y/o paralelo. Este circuito debe reproducir el espectro de impedancia obtenido y se propone en base a la forma de los espectros y al conocimiento previo que se tenga del sistema. Luego, usando un algoritmo de ajuste complejo no lineal por mínimos cuadrados (*Complex Nonlinear Least Squares* - CNLS) se ajustan los espectros experimentales y se determinan los parámetros de los elementos que componen el circuito.

Por ejemplo, el espectro generado por un elemento Warburg difiere en su forma del generado por un circuito paralelo R//CPE (ver Figura 4.2). El espectro correspondiente a un Warburg comienza con una recta y termina con un semicírculo al ser representado en el diagrama de Nyquist. La expresión de la impedancia asociada a este elemento es la siguiente:

$$Z_w = R_w \frac{th(j\omega \quad WT)^{WP}}{(j\omega \quad WT)^{WP}} \quad (4.4)$$

Los parámetros a ajustar son  $R_w$ ,  $WT$  y  $WP$ . En el caso que el elemento Warburg se use para modelar la difusión unidimensional de una partícula en una distancia finita,  $WP = 0,5$ , la recta tiene una pendiente de  $45^\circ$  y  $WT = l_\delta^2/D$ , siendo  $l_\delta$  la longitud de difusión efectiva y  $D$  el coeficiente de difusión efectivo de la partícula.

El circuito R//CPE está compuesto por una resistencia y un elemento de fase constante (*Constant Phase Element* - CPE) conectados en paralelo. El elemento de fase constante CPE tiene una impedancia  $Z_{CPE} = 1/(T(j\omega)^P)$ . Cuando el valor de  $P$  está entre 0,9 y 1, se relaciona a las inhomogeneidades del sistema (superficies rugosas o sistemas porosos), mientras que cuando  $P = 0,5$  se relaciona a procesos difusivos. Si  $P = 1$ , se obtiene la respuesta de un capacitor ideal. El espectro correspondiente al circuito R//CPE tiene forma de círculo achatado y la expresión de la impedancia correspondiente a este circuito es:

$$Z_{R//CPE} = \frac{R}{1 + RC(j\omega)^P} \quad (4.5)$$

Los parámetros a ajustar en este caso son  $R$ ,  $C$  y  $P$ .

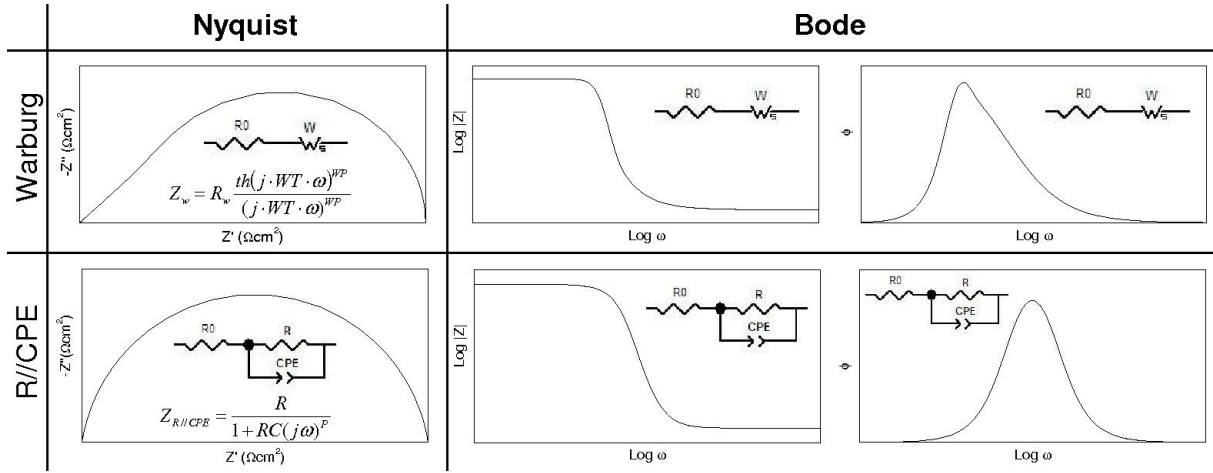


Figura 4.2: Diagramas de Nyquist y Bode de espectros de impedancia correspondientes a un elemento de Warburg y a un circuito R//CPE. La resistencia  $R_0$  representa la resistencia de contacto usualmente presente en los sistemas reales.

Es importante tener en cuenta que distintos circuitos pueden generar la misma respuesta en impedancia. Por este motivo, tanto el circuito propuesto como los parámetros de los elementos ajustados deben guardar coherencia con los procesos físicos, químicos y electroquímicos que ocurren durante la reacción y con las características (químicas, estructurales, morfológicas, etc.) del sistema bajo estudio.

Una vez ajustados los parámetros de los elementos que componen el circuito equivalente propuesto, se analiza la dependencia de los mismos con variables como la temperatura, la concentración de los reactivos y el sobrepotencial  $E_0$ . Por último se procede a la identificación de las etapas limitantes comparando los resultados obtenidos con los comportamientos predichos teóricamente o los reportados en la literatura.

Generalmente, la expresión matemática de la impedancia (relacionada a determinada etapa de una reacción) se determina a partir de las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3, considerando que las demás etapas son infinitamente rápidas. En trabajos anteriores de nuestro grupo [23,65] ya se detallaron los desarrollos matemáticos que permiten obtener las expresiones de la impedancia relacionadas a las distintas etapas de la ORR (Figura 4.1). Por este motivo, aquí sólo se resumen dichas expresiones, los subcircuitos que reproducen el espectro de impedancia correspondiente, las consideraciones tenidas en cuenta para desarrollar las mismas y otros parámetros de interés para la identificación de las etapas limitantes como son los valores típicos de capacitancia, la dependencia de la componente real de la impedancia ( $R$ ) con la presión parcial de oxígeno y la influencia del gas portador (ver la Tabla 4.1).

En la literatura se encuentran varios estudios sobre la reacción de reducción de oxígeno en cátodos de fase perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  rica en Co [24,66,75–80]. Las etapas limitantes reportadas para estos electrodos son principalmente la adsorción disociativa, la incorporación del oxígeno al electrodo y la difusión del oxígeno dentro del material de electrodo, sumándose la difusión en fase gaseosa a altas temperaturas y bajas presiones parciales de oxígeno. Además, Takeda *et al* [76] señalaron la etapa de transferencia iónica en la interfase electrodo/electrolito como la limitante en cátodos porosos de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  depositados sobre electrolitos de zirconia estabilizada con itria. Sin embargo, la mayoría de los autores consideran que esta etapa es rápida, y en particular Adler indica que la presencia de fases espurias en la DPB podría ser la causa del comportamiento observado por Takeda [11].

Etapa	Subcircuito	Impedancia	C (F/cm <sup>2</sup> ) [11]	Resistencia		Consideraciones	Ref.
				m (a)	Influencia gas portador		
1. Difusión en fase gaseosa dentro de los poros del electrodo		$Z(\omega) = 2 \left( \frac{RT}{4F} \right)^2 \frac{l}{D_{O_2} p O_2} \frac{1}{1 + \frac{l^2}{D_{O_2}} j\omega}$	$\sim 0.1 - 10$	-1	Sí	- O <sub>2</sub> diluido en un gas inerte - Poro cilíndrico de diámetro d y longitud l	[81]
		$R_{dif-gas} = 2 \left( \frac{RT}{4F} \right)^2 \frac{l}{D_{O_2} p O_2}$					
		$C_{dif-gas} = \frac{1}{2} \left( \frac{4F}{RT} \right)^2 l \cdot p O_2$					
2a. Adsorción no disociativa		$R_{gas} = 2 \left( \frac{RT}{4F} \right)^2 \frac{l \left( 1 - \frac{p O_2}{P} \chi_p \right) \tau_p}{\epsilon \cdot \chi_p \cdot D_{O_2}} \frac{1}{p O_2^{gas}}$ $R_{ads} \propto p O_2^{-1}$	$\sim 10^{-3}$	-1	No	Poro de forma irregular  Isoterma de adsorción de Henry	[75, 82]  [23, 65, 76]
2a-b. Adsorción disociativa		$Z(\omega) = \frac{RT}{(2F)^2} \frac{1}{k_2 \cdot p O_2^{1/2}} \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{k_{-2}} j\omega}$ $R_{ads} = \frac{RT}{(2F)^2} \frac{1}{k_2 p O_2^{1/2}}$ $C_{ads} = \frac{(2F)^2}{RT} \Gamma \frac{k_2}{k_{-2}} p O_2^{1/2}$	$\sim 10^{-3}$	-0.5	No	Isoterma de adsorción de Henry (también válido para isotermas de adsorción de Langmuir cuando $\left( \frac{k_2}{k_{-2}} \right)^{1/2} p O_2^{1/2} \gg 1$ y la conductividad iónica es alta)	[83, 84]

R: Constante universal de los gases (= 8,314 J/(mol K)) - F: Constante de Faraday (96485 C/mol) - T: Temperatura en grados Kelvin

l: longitud del poro - d: diámetro del poro

$D_{O_2}$ : Coeficiente de difusión efectivo del O<sub>2</sub> en la fase gaseosa. Si  $d \ll \lambda$  (camino libre medio de las moléculas), predomina la difusión Knudsen (choque de las moléculas con las paredes del poro). Si  $d \gg \lambda$ , predomina la difusión normal (choque de las moléculas entre sí).

$p O_2$ : presión parcial de oxígeno - P: presión total

$l_e$ : espesor del electrodo -  $\chi_p$ : factor de corrección por difusión Knudsen -  $\tau_p$ : tortuosidad de la fase gaseosa -  $\epsilon$ : porosidad del electrodo

$k_2$  y  $k_{-2}$ : constante de velocidad de adsorción y desorción -  $\Gamma$ : grado de recubrimiento máximo de la superficie

(a) Dependencia de la resistencia con la presión parcial de oxígeno ( $R \propto p O_2^m$ )

Tabla 4.1: Subcircuitos y expresiones matemáticas de la impedancia relacionada a cada etapa de la ORR (Figura 4.1), consideraciones tenidas en cuenta para desarrollar las mismas, valores típicos de capacitancia y dependencia de la resistencia con la presión parcial de oxígeno y el gas portador [11, 23, 65, 75–77, 81–87].

Etap	Subcircuito	Impedancia	C (F/cm <sup>2</sup> ) [11]	Resistencia		Consideraciones	Ref.
				m (a)	Influencia gas portador		
3'a. Transferencia de carga e incorporación iónica al electrodo		$R \propto pO_2^{-1/4}$	$\sim 10^{-6} - 10^{-5}$	-0.25	No	Adsorción disociativa, $\theta_{eq} \ll 1$	[65, 76, 77]
		$R \propto pO_2^{1/4}$		0.25		Adsorción disociativa, $\theta_{eq} \sim 1$	
		$R \propto pO_2^{-1/2}$		-0.5		Adsorción no disociativa, $\theta_{eq} \ll 1$	
		$R \propto pO_2^{1/2}$		0.5		Adsorción no disociativa, $\theta_{eq} \sim 1$	
3'b. Transporte de O <sup>2-</sup> a la interfase electrodo / electrolito (DFB)		$Z = \frac{RT}{4F^2} \frac{l_\delta}{S \cdot C_v} \bigg _{x=0} \frac{D}{\sqrt{j\omega D}} \sqrt{\frac{l_\delta^2}{j\omega D}}$	$\sim 0.1 - 10$ (b)	(c)	No	- Difusión de vacancias - Capa de espesor $l_\delta$	[83]
		$R_w = \frac{RT}{4F^2} \frac{l_\delta}{S \cdot C_v} \bigg _{x=0} \frac{D}{\sigma_{ion}} = \frac{l_\delta}{\sigma_{ion}}$					
3'' . Difusión superficial de O <sup>ad</sup>		$R_w \propto pO_2^{-1/2}$	$\sim 10^{-3}$ (b)	-0.5	No	Isoterma de adsorción de Langmuir	[65, 76]
		$R_w \propto pO_2^{-1/4}$		-0.25		Difusión superficial de O <sup>-</sup>	
4' . Transferencia iónica en la DPB		No reportado	$\sim 10^{-6} - 10^{-5}$	$\sim 0$	No		[86, 87]
4'' . Transferencia iónica en la TPB		$R \propto pO_2^{-1/4}$	$\sim 10^{-6} - 10^{-5}$	-0.25	No	Adsorción disociativa, $\theta_{eq} \ll 1$	[65, 76, 77]
		$R \propto pO_2^{1/4}$		0.25		Adsorción disociativa, $\theta_{eq} \sim 1$	
		$R \propto pO_2^{-1/2}$		-0.5		Adsorción no disociativa, $\theta_{eq} \ll 1$	
		$R \propto pO_2^{1/2}$		0.5		Adsorción no disociativa, $\theta_{eq} \sim 1$	

$pO_2$ : presión parcial de oxígeno -  $\theta_{eq}$ : grado de recubrimiento en equilibrio ( $v_{adsorción} = v_{desorción}$ )  
 $R$ : Constante universal de los gases (= 8,314 J/(mol K)) -  $F$ : Constante de Faraday (96485 C/mol) -  $T$ : Temperatura en grados Kelvin  
 $l_\delta$ : longitud efectiva de difusión -  $S$ : área de la interfase electrodo/electrolito  
 $C_v|_{x=0}$ : Concentración de vacancias de oxígeno en la interfase electrodo/electrolito  
 $D$ : Coeficiente de difusión de vacancias dentro del material de electrodo  
 $\sigma_{ion}$ : Conductividad iónica del material de electrodo  
(a) Dependencia de la resistencia con la presión parcial de oxígeno ( $R \propto pO_2^m$ )  
(b) Se refiere a una capacitancia equivalente estimada como  $\sqrt{T}/R$  (ver expresión de  $Z_w$  en Figura 4.2).  
(c) En general,  $n = (\text{Log } C_v|_{pO_2=1} - \text{Log } C_v|_{pO_2}) / \text{Log } pO_2$ . Para  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$   $n \sim 0,07$  a 550 °C y 0,06 a 900 °C [23].

Tabla 4.1: (Cont.) Subcircuitos y expresiones matemáticas de la impedancia relacionada a cada etapa de la ORR (Figura 4.1), consideraciones tenidas en cuenta para desarrollar las mismas, valores típicos de capacitancia y dependencia de la resistencia con la presión parcial de oxígeno y el gas portador [11, 23, 65, 75-77, 81-87].



## 4.2. Determinación de las etapas limitantes

Con el fin de determinar las etapas limitantes de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) utilizando celdas simétricas de LSCFO/GDC/LSCFO en el rango de temperaturas entre 400°C y 600°C bajo presiones parciales de oxígeno tales que  $-3 < \text{Log } p\text{O}_2 < 1$  usando Ar y He como gas portador. A 400 °C no se midió utilizando He como gas portador debido a los largos tiempos de estabilización requeridos.

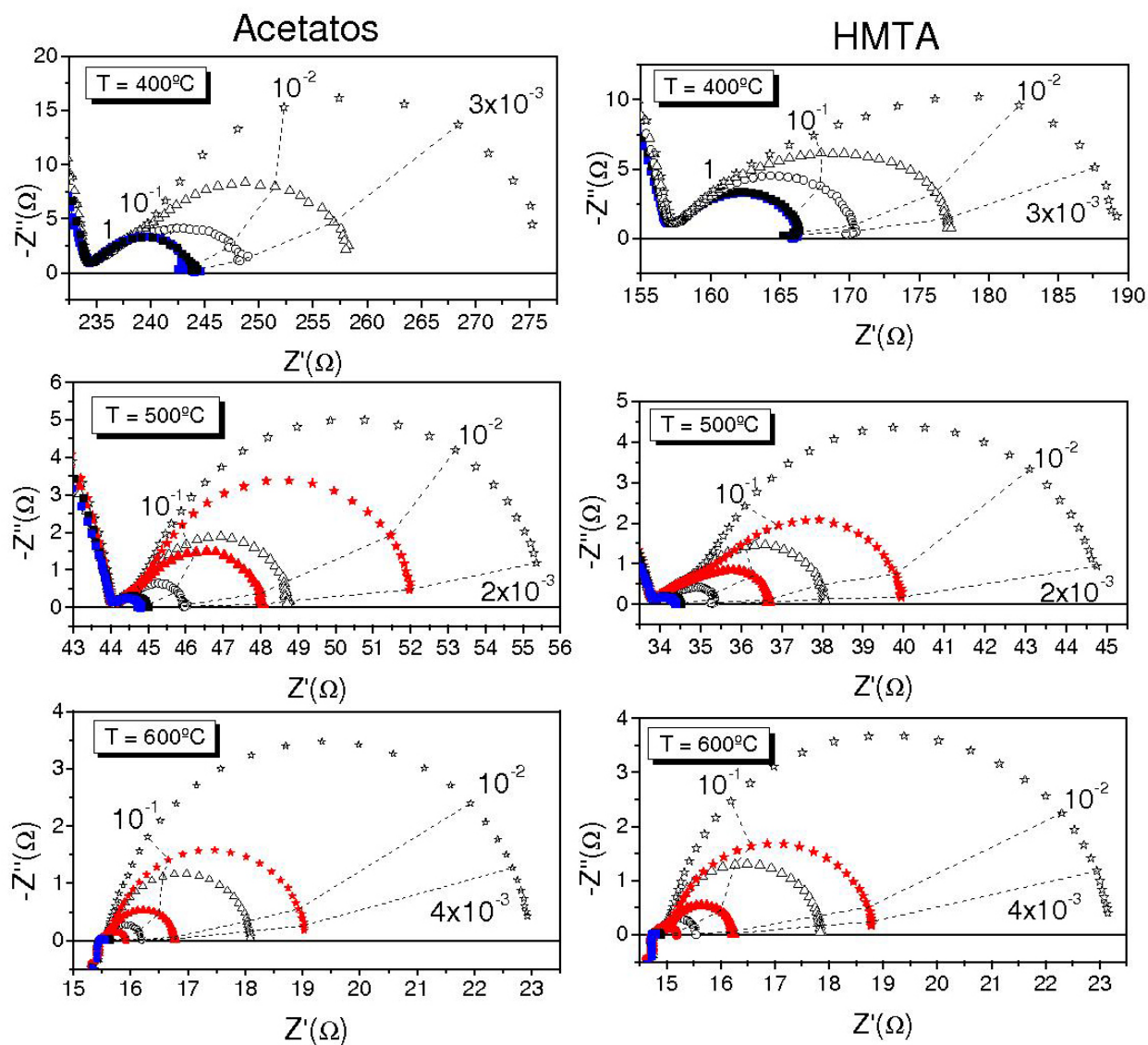


Figura 4.3: Espectros de EIE correspondientes al cátodo en función de la temperatura, la presión parcial de oxígeno y el gas portador correspondientes a celdas simétricas de LSCFO/GDC/LSCFO preparadas por Acetatos y HMTA. ■: Oxígeno puro - ■:  $\text{Log } p\text{O}_2 = -0,67$ , Ar ( $\sim$  Aire) - ●:  $\text{Log } p\text{O}_2 = -1,55$ , He - ○:  $\text{Log } p\text{O}_2 = -1,55$ , Ar - ▲:  $\text{Log } p\text{O}_2 = -2,2$ , He - △:  $\text{Log } p\text{O}_2 = -2,19$ , Ar - ★:  $\text{Log } p\text{O}_2 = -2,69$ , He - ☆:  $\text{Log } p\text{O}_2 = -2,69$ , Ar. Los números indican la frecuencia en Hz. Sólo se muestra el rango de frecuencia correspondiente a la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo.

En la Figura 4.3 se observan los espectros EIE en función de la temperatura, la presión parcial de oxígeno y el gas portador correspondientes a celdas simétricas de LSCFO/GDC/LSCFO preparadas con polvos sintetizados por los métodos de Acetatos y HMTA. Las mediciones se realizaron en orden creciente de temperatura, tomando todas las mediciones correspondientes a una misma temperatura de manera sucesiva. Antes de realizar cada medición, se dejó estabilizar el sistema por al menos 3 horas. La atmósfera se varió de tal manera de intercalar presiones parciales de oxígeno en orden creciente y decreciente, utilizándose el siguiente orden: oxígeno; gas portador Ar:  $\text{Log } p\text{O}_2 = -0,67$ ,  $\text{Log } p\text{O}_2 = -1,55$ ,  $\text{Log } p\text{O}_2 = -2,69$ ,  $\text{Log } p\text{O}_2 = -2,19$ ; oxígeno; gas portador He:  $\text{Log } p\text{O}_2 = -1,55$ ,  $\text{Log } p\text{O}_2 = -2,69$ ,  $\text{Log } p\text{O}_2 = -2,2$ ; oxígeno. Además, se verificó la reproducibilidad de todos los espectros en oxígeno correspondientes a una temperatura determinada, tal como se muestra en la Figura 4.4. Con estas precauciones se verificó la inexistencia de fenómenos irreversibles producidos por la disminución de la  $p\text{O}_2$ , que pudieran afectar el comportamiento del cátodo (por ejemplo, por cambios de fase irreversibles, descomposición, etc).

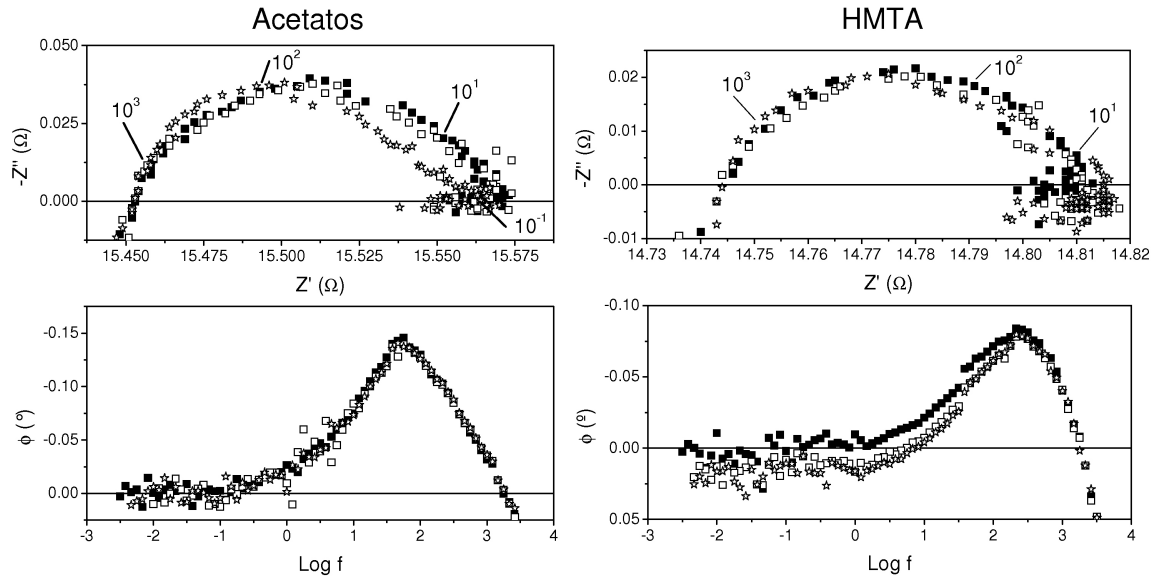


Figura 4.4: Espectros de EIE colectados en oxígeno puro a  $600^\circ\text{C}$  correspondientes a celdas simétricas de LSCFO/GDC/LSCFO preparadas por Acetatos y HMTA, antes y después de cambiar de gas portador. ■: Antes de Ar - □: Después de Ar y antes de He - ☆: Después de He

La Tabla 4.2 resume los circuitos equivalentes propuestos para ajustar los espectros de la Figura 4.3. Estos circuitos se propusieron en base al conocimiento previo del sistema bajo estudio, a la variación observada en la forma de los espectros en función de la presión parcial de oxígeno y la temperatura, y a estudios reportados previamente sobre sistema similares [23,65]. En todos los casos, se consideró una resistencia  $R1$  que representa la suma de las resistencias de los contactos eléctricos utilizados en la medición y de la resistencia debida a la difusión de vacancias de oxígeno en el interior del material de electrolito. A  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ , se utilizó el subcircuito  $R2//CPE2$  para reproducir el semicírculo observado a altas frecuencias (mostrado parcialmente en la Figura 4.3), el cual generalmente es atribuido al transporte de oxígeno a través de los bordes de grano del electrolito. A  $600^\circ\text{C}$  esta contribución es muy pequeña y se encuentra incluida en la resistencia  $R1$ . El elemento  $L1$  representa la inductancia de los cables de contacto, aunque no fue posible separar esta contribución a

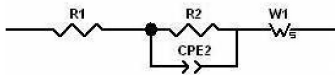
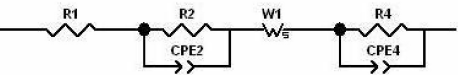
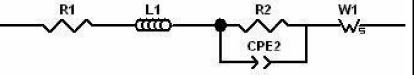
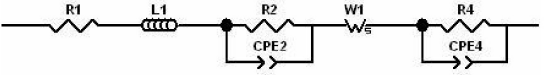
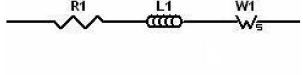
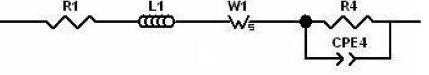
		Log pO <sub>2</sub>				
		Oxígeno puro	-0.67	-1.55	-2.2	-2.69
Temperatura (°C)	400					
	500					
	600					

Tabla 4.2: Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los espectros de EIE (ver Figura 4.3) y rangos de temperatura y presiones parciales de oxígeno en que fueron utilizados.

400°C debido a la magnitud de la resistencia del electrolito. Cabe aclarar que la resistencia del electrolito correspondiente a las celdas de medición utilizadas es mayor que la deseable para aplicaciones en IT-SOFC. Sin embargo, se adoptó un espesor grueso ( $\sim 1\text{-}2\text{ mm}$ ) de los sustratos a fin de facilitar la manipulación de la celda, ya que esta variable no tiene ninguna injerencia en el comportamiento del cátodo. El arco de baja frecuencia (mostrado en la Figura 4.3) corresponde a la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Este arco presenta dos contribuciones: una de alta frecuencia que comienza en una línea recta y otra de baja frecuencia con forma de semicírculo y una fuerte dependencia con la presión parcial de oxígeno y el gas portador. La componente de alta frecuencia del cátodo puede representarse por un elemento Warburg, mientras que la componente de baja frecuencia se representó con el subcircuito R4//CPE4. La componente de baja frecuencia no fue observada en los espectros correspondientes a oxígeno puro, ni en el correspondiente a  $\text{Log } p\text{O}_2 = -0,67$  a 400°C.

La Figura 4.5 muestra ejemplos de los ajustes obtenidos con el programa *ZView* utilizando los circuitos de la Tabla 4.2. Se observa que los ajustes son muy buenos incluso en los diagramas de Bode (en función de la frecuencia), en especial en el rango de frecuencias correspondiente a la ORR en el cátodo.

En la Figura 4.6, se observa la dependencia de la ASR de Warburg estimada con el programa *ZView* en función de la presión parcial de oxígeno. Los valores obtenidos y el comportamiento observado son similares para los cátodos preparados con ambos métodos (Acetatos y HMTA). Los valores de ASR disminuyen con la temperatura, indicando un proceso térmicamente activado. A 400°C prácticamente no se observa variación de la ASR en función de la  $p\text{O}_2$  dentro de las barras de error, aunque parece existir una tendencia a aumentar la ASR al disminuir la presión parcial de oxígeno especialmente en el rango de baja  $p\text{O}_2$ . Esta tendencia se hace evidente a 500°C (para  $\text{Log } p\text{O}_2 > -0,67$ ) y a 600°C con pendientes entre -0,14 y -0,24. Además, a estas temperaturas prácticamente no se observa influencia del gas portador. Las frecuencias de relajación correspondientes a los cátodos preparados por HMTA son un poco mayores que la correspondientes al cátodo preparado por Acetatos, lo que indicaría que este proceso es más rápido en el cátodo de HMTA. A 500°C y a 600°C se observa una clara tendencia a disminuir la frecuencia de relajación al disminuir la  $p\text{O}_2$ , mientras que es difícil establecer si esa tendencia también ocurre a 400°C debido a las barras



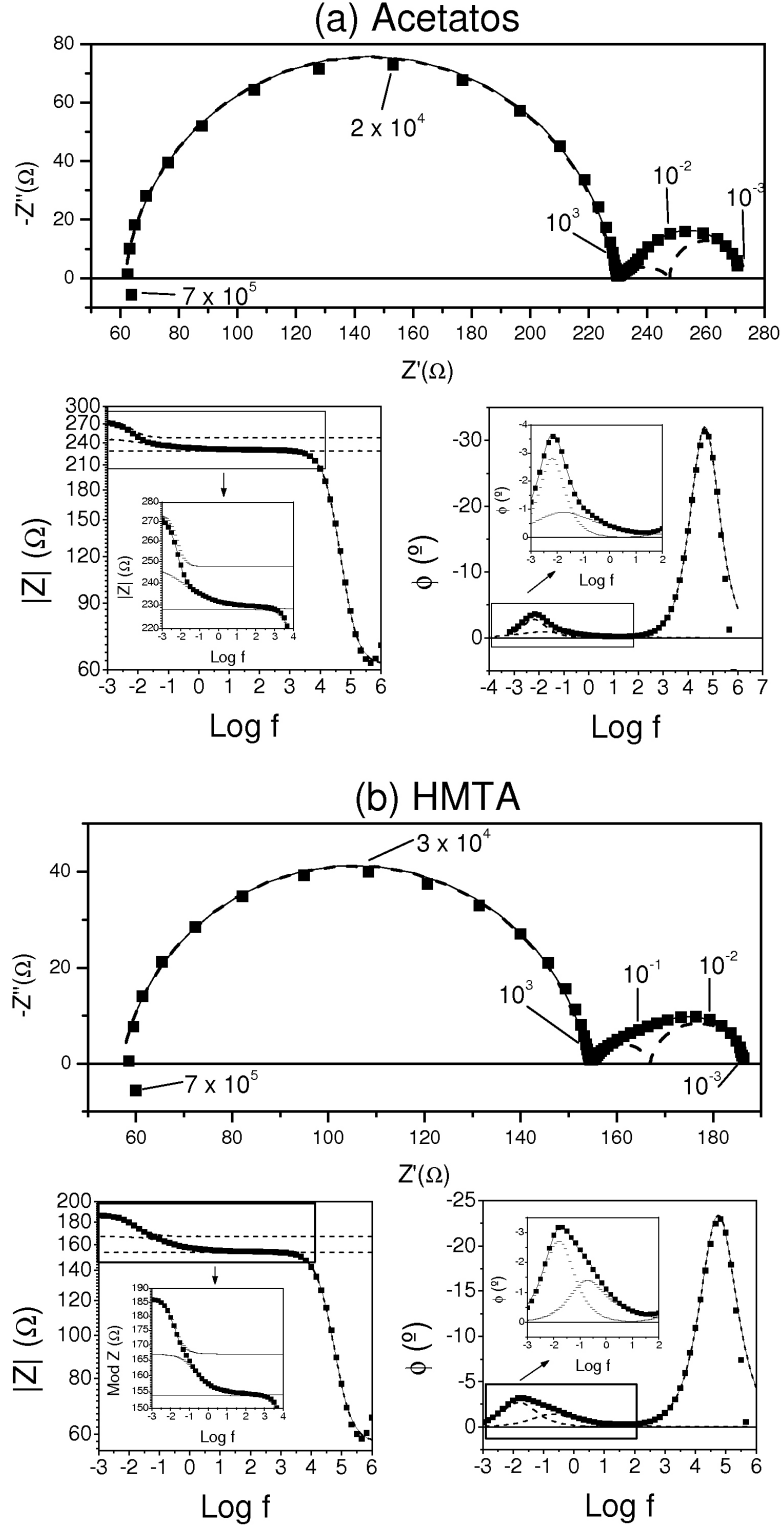


Figura 4.5: Gráficos de Nyquist y Bode donde se observa el ajuste obtenido con el programa *ZView* de los espectros medidos a 400°C con  $\text{Log pO}_2 = -2,69$  con argón como gas portador. Las ampliaciones de los diagramas de Bode muestran el rango de frecuencias correspondientes a la ORR en el cátodo. ■ : Datos experimentales - (---): Contribuciones individuales - (—): Convolución de todas las contribuciones.

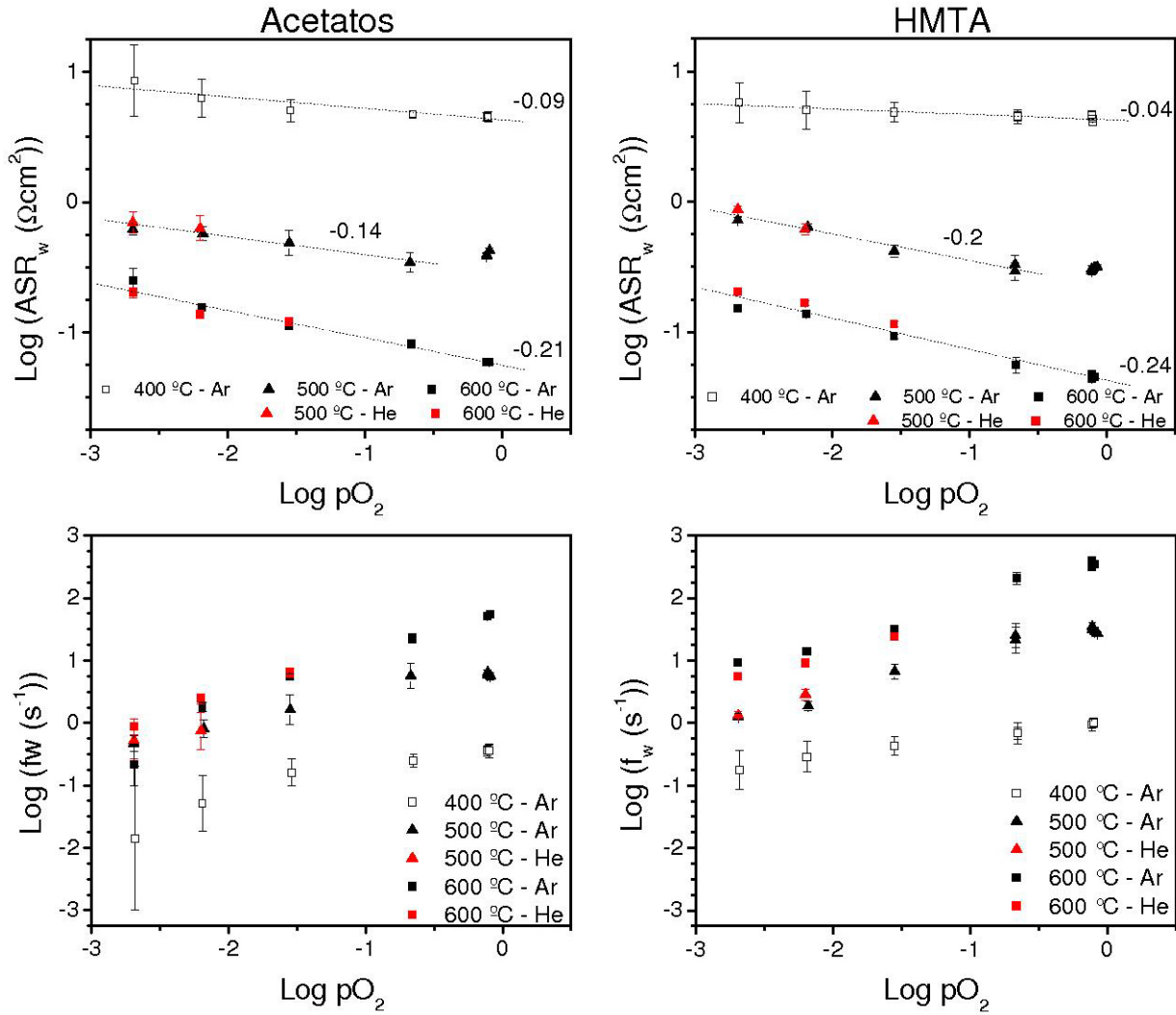


Figura 4.6: Dependencia de los valores de la ASR y de la frecuencia de relajación del elemento Warburg en función de la presión parcial de oxígeno. Las barras de error mostradas en el gráfico corresponden al rango de valores de los parámetros que producen ajustes de igual bondad ( $= \chi^2$ ).

de error observadas. Los valores de capacitancia estimados<sup>3</sup> se encuentran en el rango 0,16 - 8,5 F/cm<sup>2</sup>.

El elemento de Warburg utilizado en los circuitos de la Tabla 4.2 puede asociarse a un proceso difusivo. Generalmente, en los conductores mixtos este proceso difusivo involucra el transporte de oxígeno dentro del material de electrodo por difusión de vacancias, siendo la expresión de la impedancia la correspondiente al punto 3'b de la Tabla 4.1 y la frecuencia de relajación proporcional a la relación entre el coeficiente de difusión de vacancias  $D$  y el cuadrado de la longitud de difusión efectiva  $l_\delta$ . En ese sentido, Grunbaum *et al* [23, 79] observaron este tipo de proceso para cátodos de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por el métodos de Acetatos y tratados térmicamente a 1000°C, estudiados en el rango entre 500 -700°C y  $-4 \leq \text{Log } p\text{O}_2 \leq 0$ . En dicho trabajo, se encontró que la resistencia de Warburg disminuía al disminuir la presión parcial de oxígeno siguiendo la misma dependencia que la

<sup>3</sup>Para estimar la capacitancia se tuvo en cuenta que la respuesta de alta frecuencia de un elemento Warburg también puede ser reproducida por un elemento CPE con  $C = \frac{\sqrt{WT}}{R_w}$  y  $P = 0,5$ .

inversa de la concentración de vacancias ( $1/C_v$ ). Además, se demostró que la frecuencia de relajación (y consecuentemente el coeficiente de difusión) son independientes de la  $pO_2$ . En el caso que se estuviera en presencia de este proceso para los cátodos estudiados en esta tesis, se debería observar una variación de la resistencia de Warburg con la presión parcial de oxígeno, tal que  $\text{Log } R_w \propto 0,07 \text{ Log } pO_2$  [23]. Sin embargo, la tendencia observada en la Figura 4.6 se opone a dicha dependencia.

Según los datos de la literatura resumidos en la Tabla 4.1, una dependencia del tipo  $\text{Log } R_w \propto -0,25 \text{ Log } pO_2$  (similar a la observada en la Figura 4.6 para 500°C y 600°C) se adjudica a la difusión superficial de  $O^-$ . Sin embargo, es más común observar este tipo de proceso en cátodos de materiales conductores electrónicos puros [11, 85]. Algunos autores apuntan que a bajas temperaturas la conductividad iónica de los conductores mixtos es despreciable, por lo que estos materiales se comportarían como conductores electrónicos puros. Sin embargo, hay mucha discrepancia sobre cuáles son las condiciones en las que predominaría uno u otro comportamiento. Por ejemplo, Esquirol *et al* [88] encontraron una pendiente de -0,13 para la relación entre  $\text{Log } R_w$  y  $\text{Log } pO_2$  a 500°C para cátodos porosos de composición  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ . Los autores consideran que debajo de 600°C este material se comporta como un conductor electrónico puro y no como un conductor mixto y basan su interpretación en mediciones del coeficiente de difusión realizadas a 500°C. Independientemente, Kan *et al* [89] usando un trazador isotópico concluyeron que los cátodos de  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$  deben trabajar a una temperatura mínima de 475°C para evitar problemas con la difusión del oxígeno dentro del material. Al respecto, Adler [11] apunta que es muy difícil establecer el límite a partir del cual comienza a predominar la difusión superficial o la difusión en el sólido en conductores mixtos que trabajan a bajas temperaturas. Algunas de las razones que esgrime este autor son que todavía no se conoce exactamente cómo ocurre la reacción de reducción de oxígeno, qué especies se encuentran involucradas y cuál es el papel de la difusión superficial de las especies electroactivas en los conductores mixtos aún en las condiciones en las que presentan alta conductividad iónica. Además, las técnicas disponibles para determinar parámetros físico-químicos como los coeficientes de difusión y el coeficiente de intercambio de oxígeno superficial sólo permiten hacer una estimación grosera de los mismos.

Por otro lado, Moggi [65] encontró una dependencia de la resistencia de Warburg del tipo  $\text{Log } R_w \propto -0,25 \text{ Log } pO_2$  para cátodos de  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  con  $M = Fe, Co, Ni$  y lo adjudicó a un proceso colimitado de difusión de vacancias de oxígeno y transferencia de carga. Las capacitancias equivalentes estimadas en este caso se encuentran entre  $10^{-3}$  y  $0,1 \text{ F/cm}^2$ .

A pesar de los antecedentes expuestos más arriba, no parece que la dependencia de la resistencia de Warburg expuesta en la Figura 4.6 esté relacionada con un proceso de difusión superficial. En primer lugar, la dependencia de la resistencia de Warburg con la  $pO_2$  es más fuerte a mayor temperatura, como lo evidencia la obtención de pendientes más negativas. El comportamiento observado a 600°C estaría dentro del límite en que el material se comporta como conductor mixto tanto por las observaciones de Esquirol *et al* como las de Kan *et al*. Si bien la temperatura a la que el material comienza a comportarse como conductor electrónico podría estar influenciada por la composición, Grunbaum *et al* [23, 79] observaron la difusión de oxígeno en el interior del material de electrodo en el rango 500-700°C en cátodos de composición  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ; muy similar a la de los estudiados en esta tesis ( $La_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ). Por otro lado, las capacitancias reportadas para procesos superficiales y volumétricos co-limitados se encuentran en el rango entre  $10^{-3}$  y  $0,1 \text{ F/cm}^2$  [11, 65]. Estos valores son menores que las correspondientes a procesos volumétricos ( $0,1 - 10 \text{ F/cm}^2$ ), mientras que las capacitancias observadas ( $0,16 - 8,5 \text{ F/cm}^2$ ) para los cátodos estudiados en

esta tesis están dentro del rango de los procesos volumétricos.

Una posible explicación del comportamiento observado en la Figura 4.6 se relaciona con la formación de fases que presentan un ordenamiento de las vacancias de oxígeno. Se ha demostrado que este tipo de ordenamiento reduce la movilidad de los iones de oxígeno con la consecuente disminución de la conductividad iónica [19, 90, 91]. La formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno fue observada en polvos nanoestructurados de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por Acetatos y HMTA luego de ser sometidos a tratamientos térmicos en atmósferas reductoras. Asimismo, se observó que esta transformación es reversible bajo tratamientos térmicos en atmósferas oxidantes. Las condiciones en que fueron observados estos procesos y el grado en que éstos se relacionan con lo observado en la Figura 4.6 se discutirán en el Capítulo 5.

En la Figura 4.7 se observa la dependencia de los valores de la ASR correspondiente al subcircuito paralelo R4//CPE4 de la Tabla 4.2. En todos los casos, esta resistencia aumenta al disminuir la presión parcial de oxígeno siguiendo una dependencia tal que  $\text{Log ASR}_4 \propto m \text{ Log } p\text{O}_2$ . El coeficiente  $m$  es aproximadamente igual a -1 a 600°C para el cátodo preparado por Acetatos y a 500°C y a 600°C para el cátodo preparado por HMTA. De acuerdo a la Tabla 4.1, esta dependencia con la presión parcial de oxígeno corresponde a la difusión en fase gaseosa o a la adsorción no disociativa. Para diferenciar entre ambos mecanismos se debe analizar además la dependencia de la resistencia con el gas portador y los valores de capacitancia. Los resultados obtenidos indican que se trata de la difusión del oxígeno en fase gaseosa, en concordancia con lo reportado por otros autores [23, 65, 75, 79, 81, 82]. Así, la resistencia obtenida al usar He como gas portador es entre 1 y 2,8 veces menor que las resistencias obtenidas en Ar debido que el coeficiente de difusión del oxígeno en He es  $\sim 3,6$  veces mayor que el coeficiente de difusión del oxígeno en  $\text{Ar}^4$  (ver Tabla 4.1). Además, las capacitancias se encuentran en el rango 0,7 - 46 F/cm<sup>2</sup>, indicando que se trata de un proceso difusivo. Asimismo, en el caso del cátodo preparado por HMTA, la resistencia prácticamente no depende de la temperatura como es de esperarse para este mecanismo [81].

Para 400°C y 500°C en el caso del cátodo preparado por Acetatos y para 400°C en el caso del cátodo preparado por HMTA, el coeficiente  $m$  es aproximadamente -0,8 (ver Figura 4.7). Nuevamente se observa una disminución de la resistencia al usar He como gas portador, aunque no tan pronunciada como en el caso de la difusión en fase gaseosa. Los valores de capacitancia ajustados se encuentran en el rango 0,1 - 2 F/cm<sup>2</sup>. El valor de  $m$  observado se encuentra entre el correspondiente a la difusión en fase gaseosa y el correspondiente a la adsorción disociativa. Esto indicaría que se trata de difusión en fase gaseosa colimitada con adsorción disociativa, tal como fue propuesto por Grunbaum *et al* [23, 79]. Este modelo también explicaría la dependencia de la resistencia R4 con el gas portador. Dado que la resistencia relacionada a la adsorción disociativa pura no depende del gas portador, la dependencia de la resistencia R4 asociada al mecanismo colimitado es menor que la observada para la difusión en fase gaseosa pura. Además, según este modelo el hecho que la adsorción disociativa deje de observarse como etapa limitante a una temperatura menor para el cátodo preparado por HMTA, podría deberse a que este cátodo presentaría una mayor área superficial que el cátodo preparado por Acetatos debido al menor tamaño de partícula.

---

<sup>4</sup>Para calcular el coeficiente de difusión del gas A en el gas B ( $D_{AB}$ ), se utilizó la siguiente fórmula [92]:

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} [(M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2}}{P[(\sum \nu)_A^{1/3} + (\sum \nu)_B^{1/3}]^2} \quad (4.6)$$

donde  $D_{AB}$  está en cm<sup>2</sup>/s,  $T$  es la temperatura en grados Kelvin,  $P$  es la presión en atmósferas,  $M$  es el peso molecular, y  $\sum \nu$  es el volumen de difusión atómico.

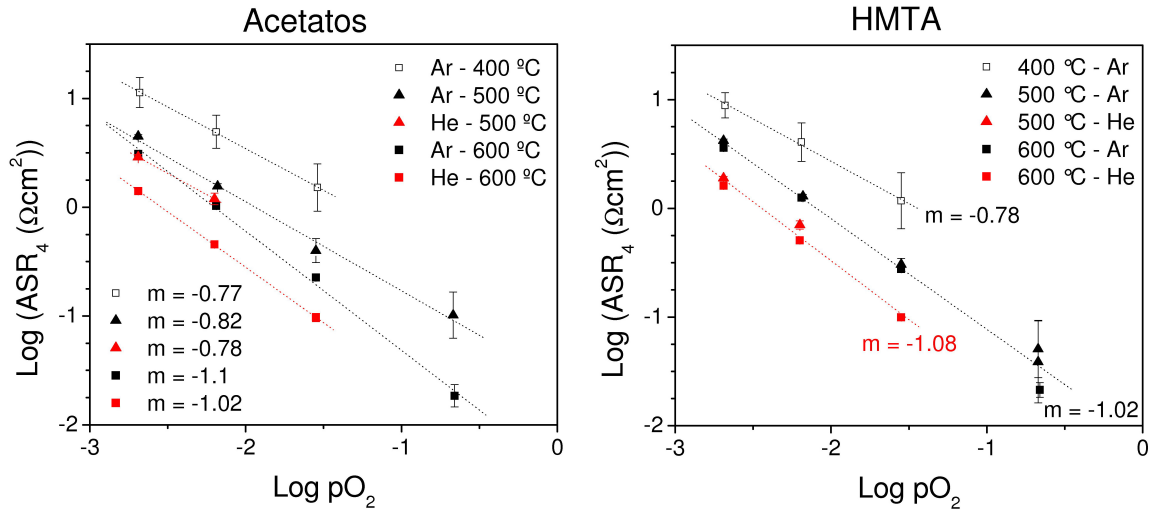


Figura 4.7: Dependencia de los valores de la ASR asociada a la difusión en fase gaseosa dentro de los poros del cátodo en función de la presión parcial de oxígeno. Los números indicados corresponden al coeficiente  $m$  de la expresión  $\text{Log ASR}_4 \propto m \text{ Log pO}_2$ . Las barras de error mostradas en el gráfico corresponden al rango de valores de los parámetros que producen ajustes de igual bondad ( $= \chi^2$ ).

En resumen, se identificaron dos contribuciones asociadas a la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. La contribución de alta frecuencia puede representarse por un elemento de Warburg. Los datos analizados indicarían que esta contribución puede adjudicarse a la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material de electrodo y que su aumento al disminuir la presión parcial de oxígeno estaría relacionado la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno. La contribución de baja frecuencia sólo está presente en atmósferas tales que  $\text{Log pO}_2 \leq -1,55 \text{ atm}$  para 400°C y  $\text{Log pO}_2 \leq -0,67 \text{ atm}$  para 500°C y 600°C. Esta contribución está relacionada a la difusión en fase gaseosa colimitada con adsorción disociativa a 400°C y a 500°C para cátodos preparados por Acetatos y a 400°C para cátodos preparados por HMTA. A medida que la temperatura aumenta, la adsorción disociativa deja de ser un mecanismo limitante observándose difusión en fase gaseosa pura a 600°C para cátodos preparados por Acetatos y a 500°C y a 600°C para cátodos preparados por HMTA.

### 4.3. Sobre el origen del alto rendimiento catódico

El análisis de las etapas limitantes de la reacción de reducción de oxígeno también puede aportar información sobre el origen del alto rendimiento catódico expuesto en el capítulo anterior.

La Figura 4.8 muestra el ajuste de los espectros obtenidos con el programa *ZView* para la presión parcial de oxígeno correspondiente a aire ( $\text{Log pO}_2 = -0,67$ ) usando argón como gas portador. El rango de frecuencia mostrado corresponde a la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. A baja temperatura (400 °C), el espectro se puede representar con un elemento Warburg tanto para el cátodo preparado a partir de polvos sintetizados por Acetatos como para el cátodo preparado siguiendo la ruta de HMTA. El peso de la resistencia de Warburg respecto de la resistencia catódica total disminuye al aumentar la temperatura mientras que

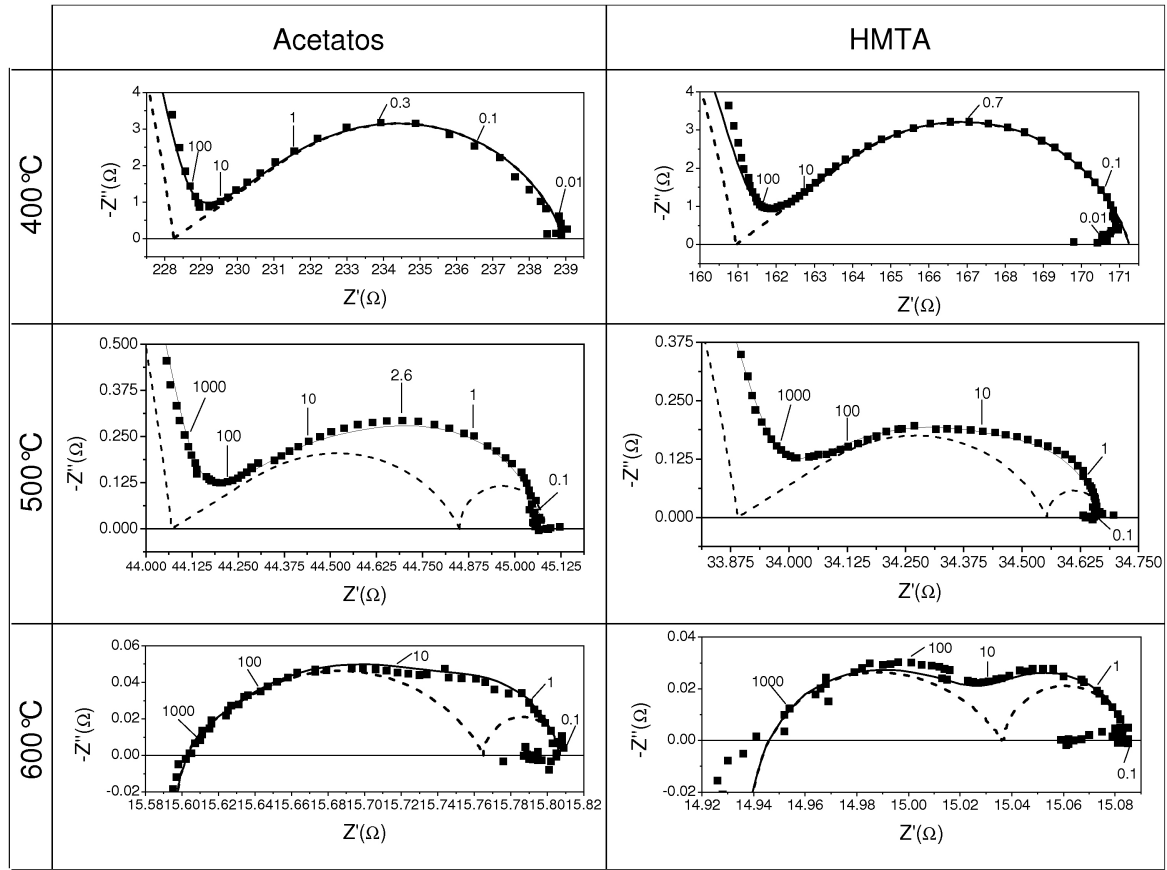


Figura 4.8: Gráficos de Nyquist donde se observa el ajuste obtenido con el programa *ZView* de los espectros medidos con  $\text{Log } p\text{O}_2 = -0,67$  usando argón como gas portador. El rango de frecuencias mostrado corresponde a la ORR en el cátodo. Los números indicados en los espectros señalan la frecuencia en Hz. ■ : Datos experimentales - (- - -): Contribuciones individuales - (—): Convolución de todas las contribuciones.

el peso de la resistencia relacionada con la difusión del oxígeno en fase gaseosa aumenta, aunque su valor absoluto varía muy poco [81]. Esto podría explicar el cambio de pendiente observado para los cátodos preparados a partir de los métodos de Acetatos y HMTA en el gráfico de Arrhenius de la Figura 3.14, ya que a bajas temperaturas ( $< 600^\circ\text{C}$ ) la dependencia con la temperatura de la resistencia total catódica estaría gobernada por la dependencia de la resistencia de Warburg y a altas temperaturas ( $> 600^\circ\text{C}$ ) estaría gobernada por la dependencia de la resistencia relacionada con la difusión en fase gaseosa.

La Figura 4.9 muestra la dependencia con la  $p\text{O}_2$  de la resistencia de Warburg y de la resistencia relacionada con la difusión en fase gaseosa correspondientes a cátodos de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por Acetatos y HMTA y a otro de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  reportado por Grunbaum [23, 79], también preparado por Acetatos pero tratado térmicamente a una mayor temperatura ( $1000^\circ\text{C}$  vs  $900^\circ\text{C}$ ). Como se mencionó anteriormente, este autor propone que los espectros de impedancia correspondientes al cátodo presentan dos contribuciones. Una de ellas de alta frecuencia, que se puede representar con un elemento Warburg y está relacionada a la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material de electrodo de acuerdo a la expresión 3'b de la Tabla 4.1. La otra de baja frecuencia, que se puede representar con un subcircuito paralelo  $R//\text{CPE}$  y está relacionada a la difusión en fase gaseosa pura a  $700^\circ\text{C}$  y colimitada con adsorción disociativa a  $600^\circ\text{C}$ .

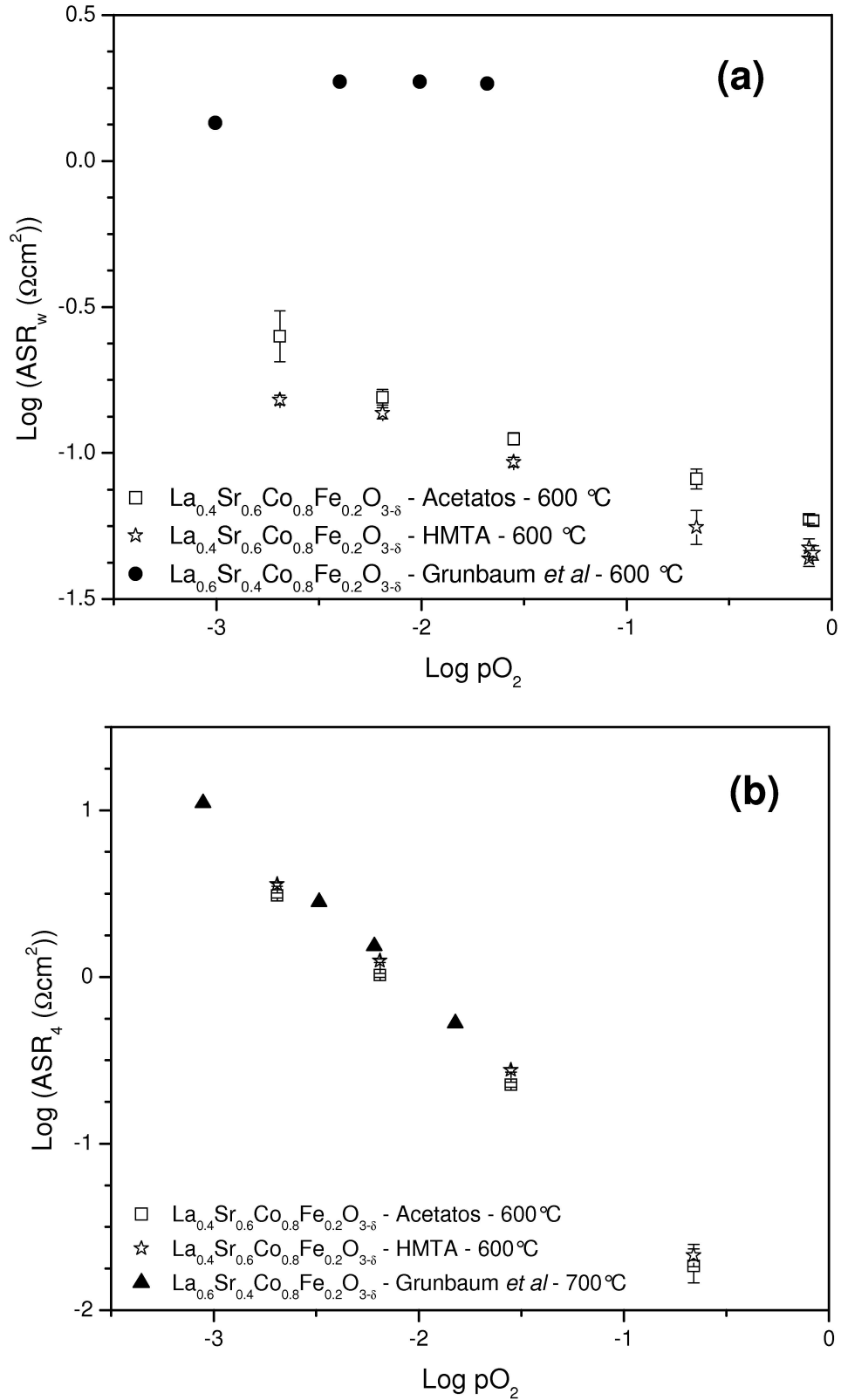


Figura 4.9: Dependencia con la  $p\text{O}_2$  de la resistencia (a) de Warburg y (b) relacionada con la difusión en fase gaseosa correspondientes a cátodos de  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por Acetatos y HMTA y de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  también preparado por Acetatos a una mayor temperatura [23], [79]. En todos los casos se usó Ar como gas portador. Las temperaturas corresponden a la temperatura de medición del espectro correspondiente. Las barras de error mostradas en el gráfico corresponden al rango de valores de los parámetros que producen ajustes de igual bondad ( $= \chi^2$ ).

En la parte (a) de la Figura 4.9 se observa que la resistencia de Warburg correspondiente al cátodo preparado por Grunbaum es mayor que la correspondiente a los cátodos preparados por Acetatos y HMTA durante el transcurso de esta tesis. Para una presión parcial de oxígeno tal que  $\text{Log } p_{\text{O}_2} \sim -1,5$  la diferencia es de más de un orden de magnitud, aunque disminuye al disminuir la presión parcial de oxígeno. La Figura 4.9(b) muestra que la resistencia relacionada con la difusión de oxígeno en la fase gaseosa presenta valores similares para los tres cátodos. Cabe aclarar que aunque los valores de resistencia exhibidos en dicha figura corresponden a espectros medidos a temperaturas diferentes, la comparación es válida ya que la resistencia relacionada con la difusión en fase gaseosa pura prácticamente no depende de la temperatura [81].

La comparación realizada en la Figura 4.9 indica que el origen del alto rendimiento observado en los cátodos preparados por Acetatos y HMTA desarrollados durante el transcurso de esta tesis, radica en la notoria reducción de la resistencia de Warburg. Esta resistencia se atribuiría a la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material para los tres cátodos, según el trabajo de Grunbaum *et al* [23, 79] y lo discutido en la sección anterior. Esta diferencia podría ser parcialmente explicada por la mayor conductividad iónica<sup>5</sup> del compuesto  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (estudiado en esta tesis) respecto al  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (estudiado por Grunbaum), debido al menor contenido de La del primero [93]. Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que la nanoestructura observada en los cátodos de preparados por Acetatos y HMTA durante esta tesis (ver Figuras 3.11, 3.12 y 3.13), también mejoraría la difusión de vacancias de oxígeno. En ese sentido, otros autores [94] han observado una mejora en la difusión de vacancias de oxígeno al disminuir el tamaño de cristalita en cátodos compuestos por nanotubos de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . Por otro lado, se han reportado aumentos de varios órdenes de magnitud en el coeficiente de difusión de materiales cerámicos nanoestructurados con respecto a materiales con dominios cristalinos del orden del micrón [95, 96]. Aunque todavía no se entiende completamente el origen de dicho aumento, un modelo propuesto es que en estos materiales predomina la difusión por borde de grano. En los materiales nanoestructurados el volumen correspondiente a los bordes de grano es apreciable en comparación con los materiales con dominios cristalinos del orden del micrón, donde la mayor parte del volumen corresponde a los granos. Por ejemplo, en un material con dominios monocristalinos de algunos nanómetros y bordes de grano de 0,5 - 1 nm de espesor, los bordes de grano representan el 50 % del volumen [95]. El coeficiente de difusión por borde de grano puede llegar a ser varios órdenes de magnitud mayor que el correspondiente al interior del grano, debido a que los bordes de grano son zonas con mayor grado de desorden y alta concentración de defectos. En los materiales nanoestructurados, donde el volumen de borde de grano es considerable, predomina la difusión por borde de grano y el coeficiente de difusión es mayor; siendo menor la longitud efectiva de difusión. Este modelo también podría explicar el comportamiento observado para los cátodos de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por Acetatos y HMTA durante el transcurso de esta tesis. Los nanocristales presentes en el material (ver Figuras 3.11, 3.12 y 3.13) facilitarían el predominio de la difusión por borde de grano, lo que explicaría los menores valores de la resistencia de Warburg correspondiente a los cátodos de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por Acetatos y HMTA respecto del cátodo estudiado por Grunbaum *et al*. Este último presenta dominios monocristalinos submicrónicos por lo que en ellos predominaría la difusión en el interior del grano. En los cátodos estudiados en esta tesis, donde la difusión por borde de grano tendría mayor peso, el coeficiente de difusión sería mayor y la longitud efectiva de difusión sería menor, resultando en una menor resistencia de Warburg (ver Tabla 4.1).

---

<sup>5</sup> $R_w = l_\delta / \sigma_{ion}$  (ver Tabla 4.1)



Es importante notar que aunque existen indicios que sustentan la explicación desarrollada en el párrafo anterior, es difícil de corroborar de manera fehaciente. En primer lugar, en las imágenes de microscopía de transmisión de alta magnificación sólo se observa un área reducida por lo que es difícil evaluar si el volumen de la muestra donde se encuentran los nanocristales es suficiente para justificar los bajos valores de la resistencia de Warburg. Además, para corroborar que el coeficiente de difusión es mayor en los cátodos nanoestructurados, se debería evaluar el mismo mediante el método de trazadores isotópicos de oxígeno, la técnica de relajación de conductividad eléctrica o la de espectroscopía de masas de iones secundarios (*Secondary Ion Mass Spectroscopy* - SIMS) [95,97]. Sin embargo, se debe evaluar su viabilidad ya que se requieren muestras densas y la alta temperatura de sinterizado necesaria para tal fin provocaría el crecimiento de los nanocristales cambiando la estructura de la muestra.

En resumen, el origen del alto rendimiento observado en los cátodos preparados por Acetatos y HMTA desarrollados durante el transcurso de esta tesis, radica en la notoria reducción de la resistencia de Warburg. Aunque no es posible afirmar fehacientemente qué proceso está relacionado a dicha resistencia, existen evidencias que indicarían que su disminución se debería a una mejora en la difusión de vacancias de oxígeno causado por la presencia de nanocristales en el material de cátodo. Por otro lado, la ausencia de adsorción disociativa como etapa limitante a 600 °C en el caso del cátodo preparado por Acetatos y a partir de los 500 °C en el caso del cátodo preparado por HMTA indica que estos cátodos poseen una mayor área superficial en comparación a cátodos reportados por otros autores donde la ORR aún se encuentra limitada por adsorción disociativa a esas temperaturas [23, 24, 66, 77, 79].

## 4.4. Conclusiones

Se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia para investigar los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno en cátodos nanoestructurados de alto rendimiento preparados por Acetatos y HMTA. Los espectros de impedancia se reprodujeron con un circuito compuesto de un elemento Warburg y un subcircuito paralelo R//CPE (este último sólo para  $\text{Log } p\text{O}_2 \leq -1,55$  a 400 °C y  $\text{Log } p\text{O}_2 \leq -0,67$  para 500 °C y 600°C). En el modelo propuesto la resistencia de Warburg representa la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material de cátodo, mientras que la resistencia del subcircuito paralelo R//CPE representa la difusión en fase gaseosa pura a altas temperaturas y colimitada con adsorción disociativa a bajas temperaturas.

A bajas temperaturas (< 600 °C) la resistencia total catódica se encuentra dominada por la resistencia de Warburg mientras que a altas temperaturas (> 600 °C) se encuentra dominada por la resistencia relacionada a la difusión en fase gaseosa. Dado que estas resistencias tienen distinta dependencia con la temperatura, el peso relativo de cada una en los distintos rangos de temperatura explicaría el cambio de pendiente observado en el gráfico de Arrhenius para la ASR de los cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA (ver Figura 3.14).

La ausencia de adsorción disociativa como etapa limitante a 600 °C en el caso del cátodo preparado por Acetatos y a partir de los 500 °C en el caso del cátodo preparado por HMTA indica que estos cátodos poseen una mayor área superficial en comparación a cátodos reportados por otros autores, donde la ORR aún se encuentra limitada por adsorción disociativa a esas temperaturas [23, 24, 66, 77, 79].

La comparación realizada con un cátodo de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  también preparado por Acetatos pero a una mayor temperatura (1000 °C vs 900 °C) [23, 79] indica que el origen

de la alta actividad catalítica observada en los cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA desarrollados durante el transcurso de esta tesis, radica en la notoria reducción de la resistencia de Warburg. Dicha reducción se debería a una mejora en la difusión de vacancias de oxígeno causada por la presencia de nanocristales en el material de cátodo. A pesar que otros autores ya reportaron la presencia de este tipo de estructura en  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  [72,73] y que se han reportado aumentos de hasta varios órdenes de magnitud en el coeficiente de difusión de materiales nanoestructurados [94–96], esta es la primera vez que se observa una nanoestructura de este tipo en cátodos de celdas de combustible de óxido sólido y que se la relaciona con un alto rendimiento catódico. Por todo esto, el uso de cátodos con estructuras compuestas de nanocristales como las obtenidas en esta tesis representa un aporte novedoso en el diseño de materiales para cátodos de alto rendimiento de IT-SOFC.

# Capítulo 5

## Estudio de la estabilidad estructural

### 5.1. Introducción

En el Capítulo 4 se observó un aumento de la resistencia de Warburg catódica al disminuir la presión parcial de oxígeno, el cual estaría relacionado con la degradación de los caminos de difusión de vacancias de oxígeno. En la literatura se ha reportado la formación de fases con ordenamiento de las vacancias de oxígeno, aunque estas fases no fueron observadas para la composición  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [22]. La presencia de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno produce una degradación de las propiedades de transporte [19, 22, 90, 91], por lo que el estudio de las condiciones en que se produce su formación son de interés para la aplicación de las SOFC.

Con el fin de confirmar si el origen del aumento de la resistencia de Warburg se debe a transformaciones de fase, se estudió la estabilidad estructural de polvos nanoestructurados de LSCFO preparados por los métodos químicos de Acetatos y HMTA. Se realizaron diferentes tratamientos térmicos *in-situ* y *ex-situ* bajo atmósferas reductoras y oxidantes. La evolución estructural ocurrida durante estos experimentos se investigó mediante las técnicas de difracción de RX (en un difractómetro convencional y en un sincrotrón), difracción de neutrones y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los datos obtenidos indican que en los polvos nanoestructurados de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por Acetatos y HMTA se produce la formación parcial de la fase brownmillerita  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ , luego de un tratamiento térmico bajo atmósfera reductora. Las observaciones de TEM muestran que las fases  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (grupo espacial *R-3c*) y  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  (grupo espacial *Icmm*) coexisten dentro de un mismo grano. El proceso de formación de la fase brownmillerita involucraría otras fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno ( $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$  con grupo espacial *I4/mmm* y  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  con grupo espacial *Cmmm*). Tanto los experimentos llevados a cabo *ex-situ* como los llevados a cabo *in-situ* indican que los cambios estructurales observados pueden ser revertidos con un tratamiento térmico en atmósferas de oxígeno puro o mezcla 20 %  $\text{N}_2$ /80 %  $\text{O}_2$ .

Esta transformación no fue detectada en polvos preparados por *Spray Pyrolysis*, lo que sugiere que los cambios estructurales observados en polvos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA es debida a las características microestructurales particulares de los mismos.

El análisis realizado en este capítulo indica que el aumento de la resistencia de Warburg al disminuir la  $p\text{O}_2$  está relacionado con la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno y la consecuente disminución de la conductividad iónica del material de cátodo.

### 5.1.1. Motivación

En el Capítulo 4 se investigaron los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno en cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA. El modelo propuesto contempla dos etapas limitantes: la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material de cátodo (representada por un elemento Warburg), y la difusión en fase gaseosa pura a altas temperaturas y colimitada con adsorción disociativa a bajas temperaturas (representada por un subcircuito paralelo  $R//CPE$ ). Además, se encontró que la resistencia de Warburg aumenta al disminuir la presión parcial de oxígeno especialmente a 500°C y a 600°C, siendo esta dependencia contraria a lo esperado [79]. Asimismo, se corroboró la reproducibilidad de los espectros de impedancia en oxígeno antes y después de las mediciones con presiones parciales de oxígeno reducidas. Esto indica que el fenómeno responsable del aumento de la resistencia de Warburg al disminuir la  $pO_2$  es reversible.

El comportamiento descrito en el párrafo anterior podría deberse a la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno, las cuales presentan una menor movilidad de oxígeno y una menor conductividad iónica [19]. La formación de este tipo de fases depende de la temperatura, la presión parcial de oxígeno y el contenido de oxígeno, y además es reversible bajo algunas condiciones [19, 22, 98].

Los difractogramas de RX correspondientes a las celdas de LSCFO/CGO/LSCFO colectados luego de las mediciones de impedancia en función de la  $pO_2$ , no evidencian la formación de ninguna fase adicional. Los datos obtenidos no permiten determinar fehacientemente la relación causa-efecto entre la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno y el aumento de la resistencia de Warburg, pero tampoco permite descartarla debido al carácter reversible de ambos fenómenos.

Sin embargo, bajo algunas condiciones de medición distintas de las descritas en el Capítulo 4, se pudo observar un aumento irreversible de la resistencia total y la formación de una fase adicional en cátodos nanoestructurados de LSCFO preparados por Acetatos. Por ejemplo, la Figura 5.1 muestra el gráfico de Arrhenius de la ASR catódica total correspondiente a una celda de LSCFO/CGO/LSCFO medida en una atmósfera con  $pO_2 \sim 0,21$  Atm (correspondiente a aire) usando Ar como gas portador. Los puntos rojos corresponden a un primer ciclo de medición sin cambiar la presión parcial de oxígeno entre cada medición. Los puntos azules corresponden a un segundo ciclo de medición intercalando atmósferas con distintas presiones parciales de oxígeno entre mediciones. En este caso, se varió la presión parcial de oxígeno en orden decreciente (no en forma intercalada como en el Capítulo 4) y no se repitió la medición correspondiente a oxígeno puro para comprobar la inexistencia de procesos irreversibles. Se observa que los valores de ASR correspondientes a ambos ciclos son semejantes para temperaturas  $\leq 450^\circ\text{C}$ , pero los valores registrados en el segundo ciclo son mayores a los correspondientes al primer ciclo para temperaturas  $\geq 500^\circ\text{C}$ . Además, los valores de ASR medidos durante la bajada de temperatura en el segundo ciclo son similares a los obtenidos durante la subida en temperatura del mismo ciclo. Sin embargo, los valores medidos en el enfriamiento del segundo ciclo no llegan a igualar a los correspondientes al primer ciclo, a pesar que el enfriamiento se realizó en oxígeno puro. Esto indicaría la presencia de algún fenómeno irreversible (al menos en las condiciones estudiadas) ocurrido durante el calentamiento del segundo ciclo a partir de los 500°C. Dicho fenómeno podría estar ligado a una distorsión o transformación de la fase LSCFO, tal como lo muestran los datos de difracción de RX. La comparación de los difractogramas obtenidos antes y después del segundo ciclado (ver Figura 5.2), indica la aparición de un desdoblamiento del pico ubicado a  $2\theta \sim 79^\circ$ . El ancho de este nuevo pico sugiere que corresponde al cátodo, ya la fase LSCFO presenta picos más anchos que la fase CGO debido su menor tamaño de cristalita.

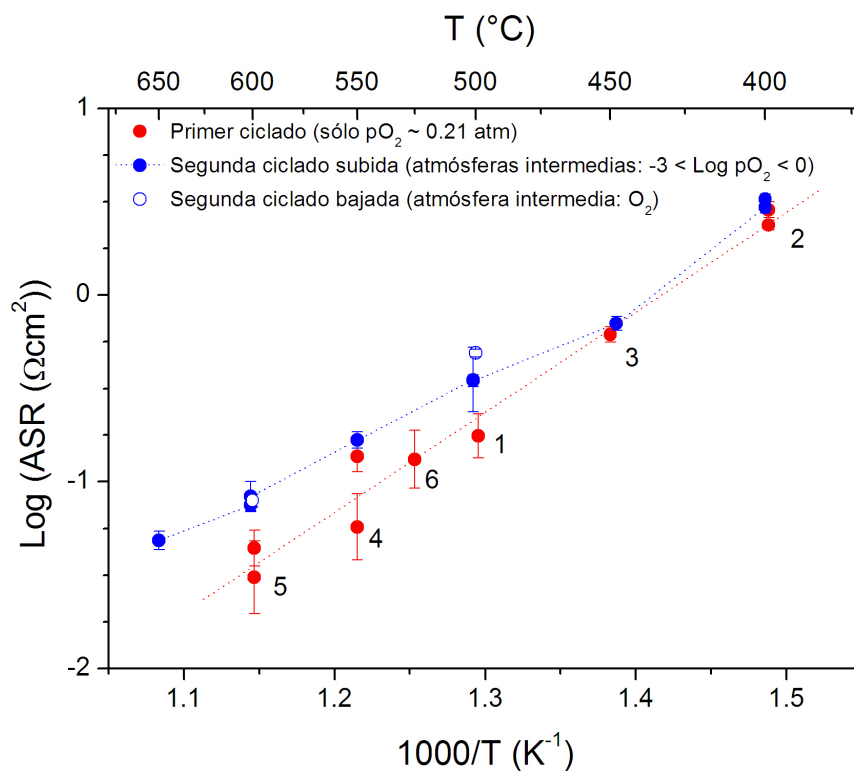


Figura 5.1: Gráfico de Arrhenius de la ASR de una celda LSCFO/CGO/LSCFO medida en una atmósfera con  $p\text{O}_2 \sim 0.21 \text{ Atm}$  usando Ar como gas portador. Los números indican el orden en que se efectuaron las medidas en el primer ciclado. La línea punteada roja es un ajuste lineal de los puntos correspondientes al primer ciclado. La línea punteada azul sólo es una guía visual.

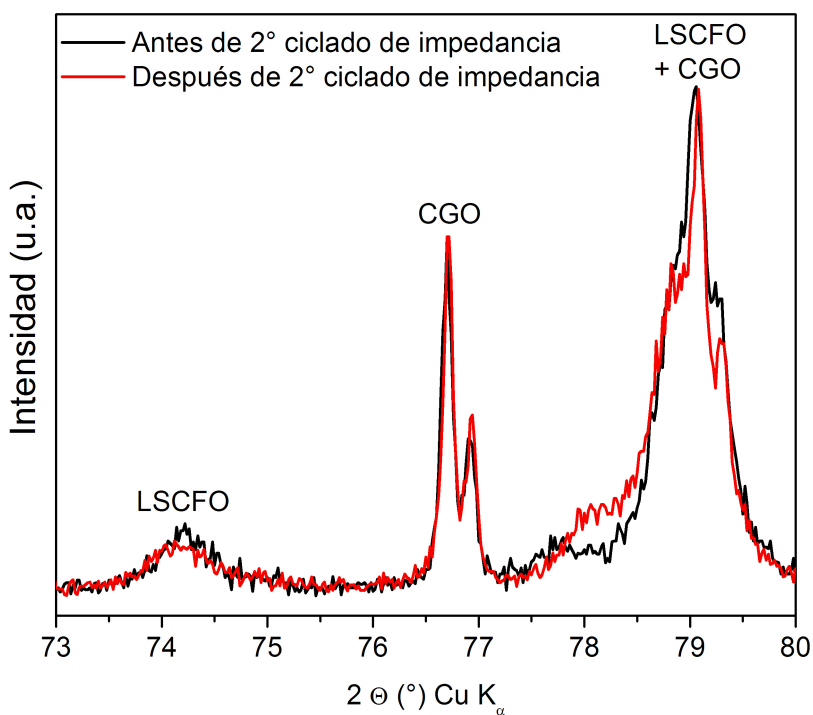


Figura 5.2: Difractogramas de Rayos X obtenidos antes y después del segundo ciclado.

La distorsión sólo se observó en el pico mostrado en la Figura 5.2, por lo que es imposible determinar el origen de la misma con tan poca información. Por este motivo y con el fin de determinar la naturaleza del comportamiento mostrado en el Capítulo 4 y el observado en las Figuras 5.1 y 5.2, se realizaron experimentos *in-situ* y *ex-situ* en polvos nanoestructurados de LSCFO preparados por Acetatos y HMTA utilizando distintas técnicas como microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de Rayos X y difracción de neutrones. Para estos experimentos se utilizaron polvos en vez de películas para facilitar la manipulación de las muestras y para tener una mayor cantidad de las mismas, mejorando la estadística de los datos obtenidos.

Antes de presentar los resultados del estudio de la estabilidad estructural de polvos nanoestructurados de LSCFO y a fin de facilitar su comprensión, se procederá a detallar algunos de los resultados reportados previamente en la literatura por otros autores.

### 5.1.2. Antecedentes

La Figura 5.3 muestra un esquema de la estructura cristalina perovskita cúbica de composición  $ABO_{3-\delta}$  ( $A = \text{La, Sr}$  -  $B = \text{Co, Fe}$ ). El átomo A ocupa los sitios ubicados en los vértices del cubo y el átomo B el sitio ubicado en el centro del mismo. Los átomos de oxígeno se ubican en el centro de las caras del cubo formando un octaedro con el átomo B ( $BO_6$ ). La estructura cúbica (grupo espacial  $Pm-3m$ ) fue reportada para el sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  con  $0,1 \leq x \leq 0,3$  [22] a temperatura ambiente. Además de la estructura cúbica, las perovskita pueden presentar las llamadas estructuras pseudo-cúbicas, las cuales presentan ciertas distorsiones con respecto a la cúbica. Así, por ejemplo, el compuesto  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  presenta una estructura romboédrica (grupo espacial  $R-3c$ ) [22] y el sistema  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  con  $0.5 \leq y \leq 1$  presenta una estructura ortorrómbica (grupo espacial  $Pbnm$ ) [99].

Para los compuestos no estequiométricos tipo perovskita, las vacancias de oxígeno se encuentran distribuidas desordenadamente dentro de la subred de oxígenos. La concentración de vacancias aumenta al aumentar la temperatura y disminuir la presión parcial de oxígeno, llegando a producirse una transformación a la fase brownmillerita para  $\delta = 0,5$ . Esta fase es derivada de la fase perovskita creando líneas de vacancias de oxígeno en la dirección  $[1\ 1\ 0]_{\text{Perovskita}}$ , de modo de alternar octaedros  $BO_6$  y tetraedros  $BO_4$  a lo largo del eje  $b$ . La fase brownmillerita presenta una estructura ortorrómbica con  $a_{\text{Brownmillerita}}$

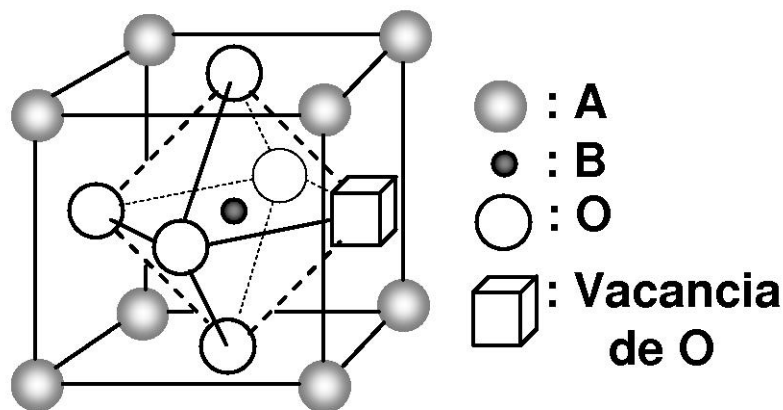


Figura 5.3: Estructura de la fase perovskita.

$\approx \sqrt{2}a_{\text{Perovskita}}$ ,  $b_{\text{Brownmillerita}} \approx 4a_{\text{Perovskita}}$  y  $c_{\text{Brownmillerita}} \approx \sqrt{2}a_{\text{Perovskita}}$ ; habiéndose propuesto los grupos espaciales  $Icmm$ ,  $Ima2$  y  $Pnma$  para describirla [98,100]. Estos tres grupos son isoestructurales, existiendo pequeñas diferencias entre ellos relacionadas a la simetría existente entre los tetraedros  $\text{BO}_4$ . El grupo espacial  $Icmm$  fue reportado para los sistemas  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [98,101],  $\text{Sr}_2\text{CoFeO}_5$  [102] y  $\text{La}_{2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{Co}_{2-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_5$  [22] y los grupos  $Pnma$  [100] e  $Ima2$  [103] para el sistema  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ .

Prado *et al* [22] estudiaron la influencia del  $\text{La}^{3+}$  en la transformación perovskita a brownmillerita del sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) mediante difracción de RX y termogravimetría. Estos autores encontraron que la tendencia a la formación de la fase brownmillerita disminuye con el contenido de  $\text{La}^{3+}$ . De este modo, para la composición  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (de interés para esta tesis) no se observaron transformaciones estructurales entre temperatura ambiente y 900 °C en atmósferas con presiones parciales de oxígeno entre  $10^{-5}$  y 1 atm [22,23].

Además de la fase brownmillerita  $\text{ABO}_{2,5}$ , se han reportado otras fases que presentan un ordenamiento de vacancias de oxígeno como  $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{ABO}_{2,75}$ ) y  $\text{A}_8\text{B}_8\text{O}_{23}$  ( $\text{ABO}_{2,875}$ ) para los sistemas  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  [98],  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  [100] y  $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [104]. Al igual que para la fase brownmillerita, se han propuesto distintos grupos espaciales para estas fases, presentando pequeñas diferencias entre ellos relacionadas con la orientación de la subred de oxígenos respecto a la estructura perovskita subyacente. Hodges *et al* [98] refinaron datos de difracción de neutrones de alta resolución teniendo en cuenta los distintos modelos propuestos en la literatura para las fases  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ . Los mejores resultados se obtuvieron usando el grupo espacial  $Cmmm$  para la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  (estructura ortorrómbica con  $a = 2\sqrt{2}a_{\text{Perovskita}}$ ,  $b = 2a_{\text{Perovskita}}$  y  $c = \sqrt{2}a_{\text{Perovskita}}$ ) y el grupo espacial  $I4/mmm$  para la fase  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  (estructura tetragonal con  $a = b = \sqrt{2}a_{\text{Perovskita}}$  y  $c = 2a_{\text{Perovskita}}$ ). Este último modelo también fue propuesto para la fase  $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , en base al análisis de datos de difracción de neutrones de alta resolución [104].

## 5.2. Estudio de la estabilidad estructural de polvos nanoestructurados de LSCFO

Con el fin de determinar la naturaleza del comportamiento mostrado en el Capítulo 4 y el observado en las Figuras 5.1 y 5.2, se realizaron experimentos *in-situ* y *ex-situ*. En todos los casos se partió de polvos sintetizados a 900°C tanto para el método de Acetatos como el de HMTA. Se seleccionó esta temperatura de síntesis a fin de obtener polvos con la fase LSCFO completamente formada y con tamaños de cristalita similares para ambos métodos.

Los experimentos *ex-situ* consistieron en tratar las muestras térmicamente bajo atmósferas oxidantes y reductoras de modo de obtener tres muestras distintas para cada método de síntesis (Acetatos y HMTA), las cuales se detallan a continuación:

1. Polvos preparados a 900°C sin ningún tratamiento posterior
2. Los polvos del punto 1 después de ser sometidos a un tratamiento térmico a 500°C en Ar puro por 24 hs. Las rampas de subida y bajada fueron de 5°/min.
3. Los polvos del punto 2 después de ser sometidos a un nuevo tratamiento térmico a 800°C en oxígeno puro durante 10 hs. La rampa de subida fue de 5°/min y la de bajada fue de 1°/min.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno de laboratorio y la caracterización se efectuó posteriormente a temperatura ambiente. Los difractogramas de RX correspondientes a todas las muestras se colectaron en un difractómetro convencional. Las muestras preparadas por HMTA también fueron observadas por TEM. Así mismo, las muestras preparadas por HMTA y descritas en los puntos 1 y 2 fueron caracterizadas por difracción de neutrones por tiempo de vuelo en la *ISIS Facility* del *Rutherford Appleton Laboratory* en el Reino Unido.

Los experimentos *in-situ* también consistieron en tratar las muestras térmicamente bajo atmósferas oxidantes y reductoras, pero observando simultáneamente los cambios estructurales mediante la técnica de difracción de RX. En este caso, los tratamientos térmicos fueron llevados a cabo en un horno montado en la línea D10B del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón en Brasil. Las características de los tratamientos térmicos aplicados se detallan a continuación:

1. Calentamiento hasta 600°C y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente. Todo el procedimiento se realizó en He puro, a fin de minimizar la dispersión de los Rayos X por el gas. Las rampas de subida y de bajada fueron de 5°/min.
2. Luego del tratamiento térmico descrito en el punto 1, se procedió a un nuevo calentamiento de la muestra hasta 600°C y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente. Todo el procedimiento se realizó en una mezcla 20 % O<sub>2</sub>/80 % N<sub>2</sub>. La rampa de subida fue de 5°/min y la de bajada de 5°/min entre 600° y 500°C y de 10°/min entre 500°C y temperatura ambiente.

Es importante notar que los experimentos de difracción de RX *in-situ* y *ex-situ* se repitieron para más de una muestra preparada por el mismo procedimiento, obteniéndose resultados similares.

### 5.2.1. Difracción de RX en un difractómetro convencional

En la sección 5.1.1. se mostró que un cátodo nanoestructurado de LSCFO puede sufrir cambios estructurales irreversibles al ser expuesto a atmósferas con presiones parciales de oxígeno tan bajas como  $\text{Log } p\text{O}_2 \sim -3$ . Sin embargo, los cambios estructurales observados son muy sutiles y dificultan la identificación de la naturaleza de los mismos. Por tal motivo y con el fin de aportar más información al respecto, se trataron térmicamente muestras de polvos preparadas por Acetatos y HMTA bajo atmósferas reductoras.

La Figura 5.4(a) muestra los difractogramas de Rayos X correspondientes a una muestra preparada por HMTA antes y después de un tratamiento térmico en Ar puro a 500°C por 24 hs. Para todos los picos se observa un claro desdoblamiento hacia ángulos menores. En todos los casos se observa una notoria disminución en la intensidad de los picos<sup>1</sup>. Todo lo anterior es particularmente apreciable en el pico ubicado a  $2\Theta = 47,5^\circ$ , al cual contribuye solamente la reflexión (2 0 4) para la estructura LSCFO con grupo espacial *R-3c*. Además del ensanchamiento y desdoblamiento de los picos de la fase original, se puede observar la aparición de un nuevo pico en  $2\Theta = 11,5^\circ$  correspondiente a una distancia interplanar de  $\sim 7,7 \text{ \AA}$ .

---

<sup>1</sup>Los datos de las Figuras 5.4(a) y (c) corresponden a datos en bruto sin normalizar. En este caso, la comparación de intensidades de los difractogramas correspondientes a muestras preparadas por el mismo método es válida debido a que los difractogramas fueron colectados en condiciones similares.



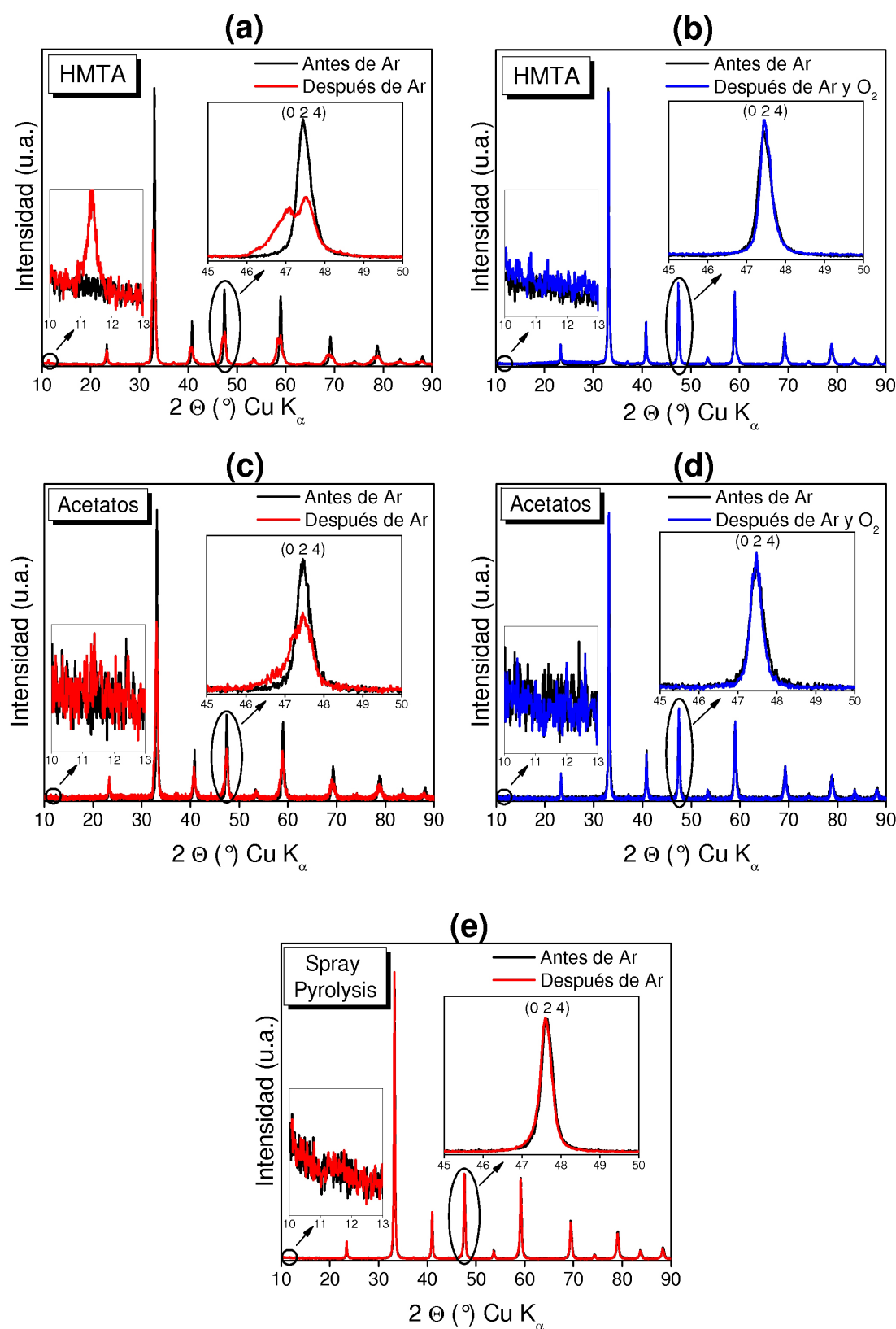


Figura 5.4: Difractogramas de RX correspondientes a polvos preparados por HMTA y Acetatos sin tratamiento posterior (antes de Ar), después de ser sometidos a un tratamiento térmico a  $500^{\circ}\text{C}$  en Ar puro por 24 hs (después de Ar, (a) y (c)) y después de ser sometidos a un nuevo tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  en oxígeno puro durante 10 hs (después de Ar y  $\text{O}_2$ , (b) y (d)). La Figura (e) muestra los difractogramas de RX correspondientes a polvos de *Spray Pyrolysis* antes y después de ser sometidos a un tratamiento térmico a  $500^{\circ}\text{C}$  en Ar puro por 24 hs.

Con el fin de determinar si los cambios estructurales observados en la Figura 5.4 son reversibles, la muestra tratada en Ar puro fue sometida a un nuevo tratamiento térmico en oxígeno puro a 800°C durante 10 hs. La Figura 5.4(b) muestra que el difractograma correspondiente a esta muestra es muy similar al correspondiente a la muestra original (antes de ser tratada en Ar puro), indicando la reversibilidad de los cambios estructurales observados en la Figura 5.4(a).

También se trataron térmicamente muestras de Acetatos sintetizadas a 900°C en las mismas condiciones descritas en los párrafos anteriores. La Figura 5.4(c) muestra los difractogramas correspondientes a una muestra preparada por el método de Acetatos antes y después de ser sometida a un tratamiento térmico reductor en Ar puro a 500°C por 24 hs. Para todos los picos se observa un ensanchamiento hacia ángulos menores y una disminución de la intensidad luego del tratamiento térmico reductor. En ningún pico se observó un desdoblamiento tan claro como los observados para las muestras de HMTA. A pesar de la ampliación del difractograma mostrada en el rango  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 13^\circ$ , es difícil determinar si aparece o no un nuevo pico en  $2\Theta = 11,5^\circ$  ya que de existir su intensidad se encuentra en el orden de la del ruido de fondo del difractograma.

Tal como se comentó anteriormente, Prado *et al* estudiaron la influencia del contenido de  $\text{La}^{3+}$  en la estabilidad estructural de polvos del sistema  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) bajo condiciones reductoras [22, 23]. Encontraron que el mínimo dopaje de La para evitar transformaciones estructurales en las condiciones estudiadas es  $x = 0,4$ . De esta manera, polvos de la misma composición que la estudiada en esta tesis ( $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) no presentaron transformaciones estructurales entre temperatura ambiente y 900 °C en atmósferas tales que  $-5 \leq \text{Log } p\text{O}_2 \leq 0$ . Cabe aclarar que los polvos estudiados por Prado *et al* fueron preparados por el método de Acetatos a 1270°C. A la vista de estos antecedentes, cabe preguntarse por qué los polvos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA sí presentan cambios estructurales luego de un tratamiento térmico en Ar puro ( $\text{Log } p\text{O}_2 \sim -5$ ) a 500°C por 24 hs. Una de las razones puede ser que los polvos estudiados en esta tesis presenten un menor tamaño de partícula debido a la menor temperatura de síntesis, presentado una mayor área expuesta y una mayor tendencia a los cambios estructurales producidos por la exposición a atmósferas reductoras. Con el fin de descartar tal hipótesis, se trataron térmicamente muestras de *Spray Pyrolysis* bajo atmósferas reductoras. A fin de que la muestra de partida tuviera el mismo tamaño de cristalita que las muestras de partida preparadas por Acetatos y HMTA pero sin cambiar demasiado su área superficial, se realizó un tratamiento térmico previo a 800°C por 1 hora en aire. Luego, se realizó a esta misma muestra un tratamiento térmico en Ar puro a 500°C por 24 hs. No se observó ningún cambio estructural después del tratamiento tal como se muestra en la Figura 5.4(e). Estos datos permiten descartar la hipótesis que los cambios estructurales observados estén relacionados con la mayor área superficial exhibida por los polvos nanoestructurados. Es importante notar que aunque se tomó la precaución que las tres muestras analizadas (preparadas por *Spray Pyrolysis*, Acetatos y HMTA) tuvieran el mismo tamaño de cristalita, éste se refiere al tamaño promedio estimado a partir de datos de difracción de RX. Sin embargo, tal como se discutió en el Capítulo 3, las muestras preparadas por Acetatos y HMTA presentan una nanoestructura que produciría efectos de tamaño y tensiones que no fueron detectados mediante la técnica de difracción de RX. Por todo esto, es probable que las características microestructurales (efectos de tamaño y tensiones) particulares de las muestras preparadas por Acetatos y HMTA sean los responsables de los cambios estructurales observados en las mismas.

### 5.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

A fin de identificar correctamente los cambios estructurales ocurridos en los polvos preparados por Acetatos y HMTA luego de ser sometidos a un tratamiento térmico reductor, es importante conocer el número de fases presentes en la muestra. Esto es difícil de saber a partir de los difractogramas de RX de las Figuras 5.4(a) y (c) dado que los picos son muy anchos y es muy difícil separar la contribución de las distintas reflexiones. En ese sentido las imágenes de microscopía electrónica de alta magnificación permiten caracterizar la estructura de una muestra a nivel atómico e identificar la presencia de varias fases.

En la Figura 5.5(a) se observa una imagen de TEM de alta magnificación correspondiente a una muestra preparada por HMTA y luego de ser sometida a un tratamiento térmico en Ar puro a 500°C por 24 hs. Claramente se observan dos fases distintas pero con distancias interatómicas muy similares. En el interior los planos parecen distorsionados aunque la distancia interplanar parece muy similar a la de los planos observados en la superficie ( $\sim 0,26$  nm). Esta distancia es muy cercana a la distancia interplanar de 0,27 nm correspondiente a los planos (1 1 0) y (1 0 4) de la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  con grupo espacial  $R\text{-}3c$ . Las reflexiones (1 1 0) y (1 0 4) contribuyen al pico principal ( $2\Theta = 33^\circ$ ) del difractograma de RX correspondiente a dicha fase. Según la Figura 5.5(b) este pico se desdobra en tres o cuatro picos luego de someter la muestra a un tratamiento térmico reductor.

La imagen mostrada en la Figura 5.5(a) parece indicar que la muestra reducida está formada por la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  con grupo espacial  $R\text{-}3c$  y por otra fase con distancias interatómicas muy similares. Los nuevos picos observados en el difractograma de RX luego del tratamiento térmico reductor corresponderían a esta otra fase. Sin embargo, la diferencia de las distancias interplanares correspondientes a los picos desdoblados se encuentra dentro del error cometido al estimar la distancia interplanar a partir de imágenes de TEM de alta magnificación, por lo que es muy difícil identificar dónde se encuentra cada fase en la imagen de la Figura 5.5(a).

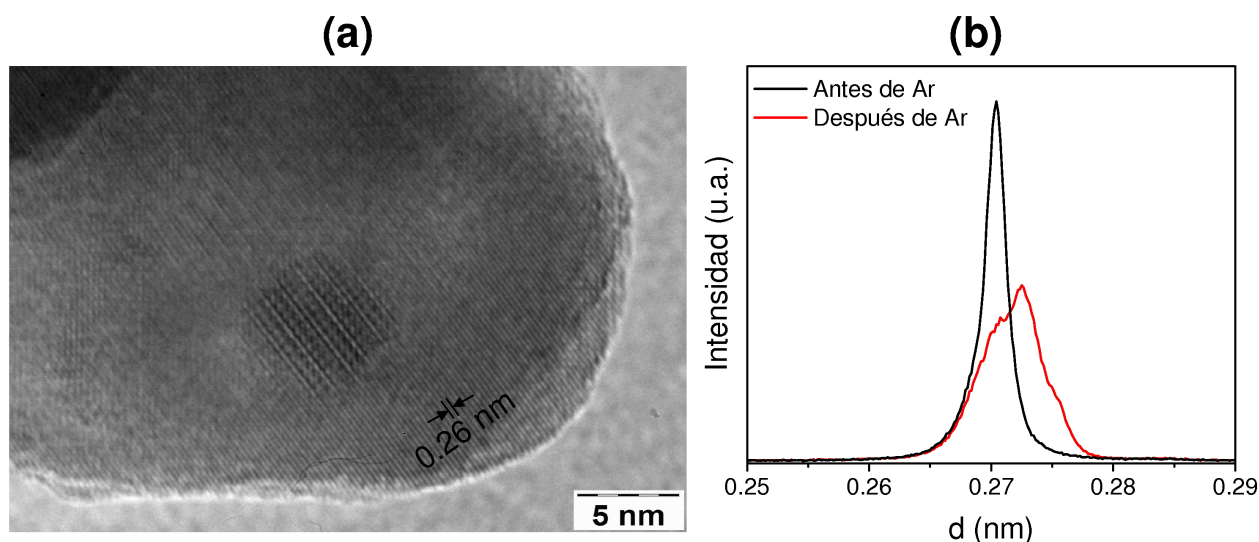


Figura 5.5: (a) Imagen de TEM alta magnificación de una muestra de polvo preparada por HMTA después de ser sometida a un tratamiento térmico a 500°C en Ar puro por 24 hs. (b) Difractogramas de Rayos X correspondientes a polvos preparados por HMTA antes y después de ser sometidos a un tratamiento térmico a 500°C en Ar puro por 24 hs.

Una manera de identificar dónde se encuentra cada fase es usar la técnica de difracción de electrones combinada con imágenes de campo oscuro, lo que permite identificar en qué zona de la muestra se encuentran planos en condición de difracción para determinado haz difractado ( $h\ k\ l$ ). Varios intentos se hicieron al respecto con la intención de obtener imágenes de campo oscuro seleccionando el haz difractado correspondiente a una distancia interplanar de  $\sim 7,7\ \text{\AA}$ , dado que es el único pico que no se superpone con ninguno de la fase original. Sin embargo, esta operación no pudo ser completada con éxito. Una de las razones es la baja intensidad de esta reflexión. Otra razón es que la distancia correspondiente a esta reflexión en el espacio recíproco (donde se observa el patrón de difracción) es  $\sim 1,3\ \text{nm}^{-1}$ , la cual es muy similar al radio del haz directo lo que dificulta su identificación.

Es importante notar que la estructura compuesta de dos fases mostrada en la Figura 5.5 se observó en distintas zonas de la muestra, pero no fue observada en la muestra antes del tratamiento térmico reductor. Tampoco fue observada en una muestra reducida a la que posteriormente se sometió a un tratamiento térmico en oxígeno puro a  $800^\circ\text{C}$  durante 10 hs.

### 5.2.3. Difracción de neutrones

Como se explicó en el Capítulo 2, la difracción de neutrones es una técnica adecuada para caracterizar la estructura de la subred de oxígenos de los óxidos del sistema LSCFO. Más aún, ciertos ordenamientos de vacancias de oxígeno se manifiestan a través de picos de muy baja intensidad en el difractograma de neutrones, los cuales pueden no ser detectados en un difractograma de RX [104]. Además, la interacción del espín del neutrón con los espines de los electrones de la muestra genera reflexiones de origen magnético que aportan información sobre las fases magnéticas presentes en la muestra.

Con el fin de obtener más información sobre los cambios estructurales observados en las Figuras 5.4(a) y (c), se utilizó la técnica de difracción de neutrones por tiempo de vuelo para analizar una muestra preparada por HMTA antes y después de ser sometida a un tratamiento térmico reductor en Ar puro a  $500^\circ\text{C}$  por 24 hs. Los difractogramas fueron colectados en el difractómetro GEM de la *ISIS Facility* en el *Rutherford Appleton Laboratory* del Reino Unido. No fue detectado ningún desdoblamiento de los picos en los difractogramas de la muestra reducida, a diferencia de los observado mediante la técnica de difracción de RX. Sin embargo, sí se observaron nuevas reflexiones correspondientes a distancias interplanares grandes. La Figura 5.6 muestra los difractogramas de la muestra antes y después de ser sometida al tratamiento reductor. La principal diferencia entre los dos difractogramas es que para la muestra reducida aparecen dos nuevos picos correspondientes a distancias interplanares de  $\sim 7,9\ \text{\AA}$  y  $\sim 4,5\ \text{\AA}$ .

El pico correspondiente a  $7,9\ \text{\AA}$  también fue observado en el difractograma de RX de la Figura 5.4(a) <sup>2</sup>. Las fases  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  y  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  tienen una reflexión no nula correspondiente a una distancia interplanar de  $7,7 - 7,8\ \text{\AA}$ , mientras que para la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  se produce una extinción sistemática [98] para esa distancia interplanar. Simulaciones realizadas con el programa *FullProf* [50] tomando en cuenta los modelos estructurales reportados en [98], per-

---

<sup>2</sup>Esta distancia es un poco diferente a la observada en el difractograma de RX ( $\sim 7,7\ \text{\AA}$ ). La razón de esta diferencia podría deberse a que ambas distancias fueron calculadas a partir del ángulo  $2\ \Theta$  en que fueron observados los picos sin tomar en cuenta los efectos instrumentales que producen desplazamientos en  $2\ \Theta$  como cero del detector o altura de la muestra.

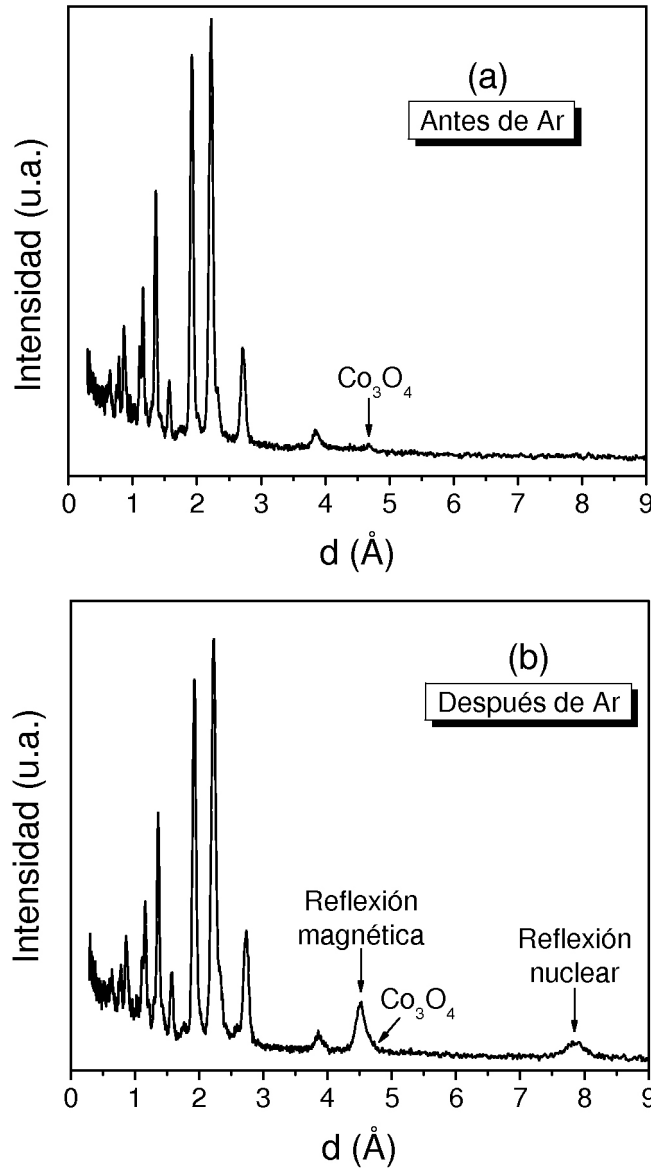


Figura 5.6: Difractogramas de difracción de neutrones por tiempo de vuelo de una muestra preparada por HMTA (a) antes y (b) después de ser sometida a un tratamiento térmico a 500°C en Ar puro por 24 hs.

mitió obtener resultados análogos para las fases  $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$ ,  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  y  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ <sup>3</sup>. Esto indicaría que la nueva fase observada podría ser, dentro de las fases reportadas con ordenamiento de vacancias, del tipo  $\text{A}_8\text{B}_8\text{O}_{23}$  o  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

El pico correspondiente a 4,5 Å también incluiría un pico de baja intensidad correspondiente a  $\sim 4,6$  Å perteneciente al  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Pequeñas cantidades de este óxido también fueron detectadas en el difractograma correspondiente a la muestra antes del tratamiento reductor (Figura 5.6(a)) y su origen ya fue explicado en el Capítulo 2. El pico correspondiente a una distancia interplanar de 4,5 Å no fue observado en los difractogramas de RX de la Figura 5.4(a) ni en los difractogramas simulados de las fases con ordenamiento de vacancias

<sup>3</sup>Para las realizar las simulaciones se utilizaron los parámetros de red reportados en [98] pero considerando la relación La/Sr y Co/Fe correcta. Sin embargo, dado que la composición simulada es distinta a la de la referencia [98] es probable que las reflexiones correspondientes a la fase real se encuentren en ángulos  $2\Theta$  un poco diferentes.

descritos en el párrafo anterior. Sin embargo, estas simulaciones sólo contemplan las reflexiones de origen nuclear y no las de origen magnético. Por lo tanto, si el pico correspondiente a 4,5 Å pertenece a una de las fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno, éste pico debería ser de origen magnético. En ese sentido, Le Toquin *et al* [100] observaron un pico correspondiente a una distancia interplanar de 4,5 Å sólo en los difractogramas de neutrones correspondientes a la fase  $\text{SrCoO}_{2,5}$  y no en los difractogramas correspondientes a las fases  $\text{SrCoO}_{2,75}$  y  $\text{SrCoO}_{2,875}$ <sup>4</sup>.

El análisis realizado en los párrafos anteriores indicaría que luego de someter la muestra de HMTA a un tratamiento reductor en Ar puro a 500°C por 24 hs. se formaría la fase brownmillerita  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ , la cual presenta ordenamiento de vacancias.

#### 5.2.4. Difracción de RX en un sincrotrón

En base a los resultados de la sección anterior, se intentó refinar el difractograma de la muestra reducida de la Figura 5.4(a) con una mezcla de la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (grupo espacial  $R\text{-}\bar{3}c$  [22]) y la fase brownmillerita  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  (grupo espacial  $Icmm$  [98, 100]) sin éxito. Asimismo, se hicieron varios intentos de refinar ese mismo difractograma con distintas combinaciones de la fase LSCFO con grupo espacial  $R\text{-}\bar{3}c$  y de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno reportadas en la literatura [98, 100], sin poder alcanzar dicho objetivo. En todos los casos, se experimentó una gran dificultad incluso para refinar los parámetros de red.

En general, para resolver la estructura cristalina de un compuesto se busca que la muestra a analizar cumpla con ciertas condiciones como que tenga una sola fase y que además esta fase esté libre de efectos microestructurales de tamaño y tensiones. En estas condiciones las reflexiones de la fase pueden ser fácilmente resueltas en el difractograma y se pueden utilizar programas de indexación como el *DICVOL* [105] o el *TREOR* [106] para identificar el sistema cristalográfico o la plataforma *Check Group* del programa *FullProf* [49, 50] para identificar el grupo espacial. Así mismo, algoritmos como el de *Simulated Annealing* permiten identificar posiciones tentativas para los distintos átomos presentes en la celda atómicas y resolver la estructura cristalina [107, 108]. Por el contrario, las características de las muestras analizadas en esta tesis están lejos de cumplir con las condiciones necesarias para la resolución de una estructura desconocida. En primer lugar, la fase formada luego del tratamiento reductor se encuentra en coexistencia con la fase original y además ambas fases tienen distancias interplanares muy similares. En segundo lugar, ambas muestras presentan efectos microestructurales (sobre todo de tamaño) que provocan el ensanchamiento de los picos. Más aún, estas características microestructurales parecen ser las responsables de la tendencia que tienen estas muestras a sufrir cambios estructurales al ser sometidas a tratamientos térmicos reductores. Todo esto hace que se produzca una superposición de las reflexiones de las dos fases, dificultando en gran manera la individualización de las reflexiones correspondientes a cada fase y el refinamiento de los parámetros de red y de las posiciones atómicas. Por todo lo anterior, para lograr la identificación de las fases presentes en la muestra reducida es necesario no sólo aplicar un tratamiento térmico reductor que facilite la ocurrencia de los cambios estructurales sino también maximizar la resolución del instrumento con el que se colecta el difractograma. En ese sentido, los experimentos *in-situ* llevados a cabo en el LNLS permitieron obtener datos de calidad suficiente como para permitir la identificación de las fases presentes en muestras reducidas.

---

<sup>4</sup>La longitud de onda utilizada en ese trabajo [100] es de 1,2921 Å, por lo que el pico ubicado a  $2\theta \sim 16,5^\circ$  corresponde a una distancia interplanar de 4,5 Å

Uno de los experimentos *in-situ* llevados a cabo en el sincrotrón consistió en calentar una muestra de polvos preparada por HMTA hasta 600°C en una atmósfera de He puro. Posteriormente, se procedió a enfriar la muestra hasta temperatura ambiente. Una vez alcanzada esa condición, se colectó un difractograma completo en el rango  $9^\circ \leq 2\Theta \leq 92^\circ$ . El difractograma obtenido permitió distinguir claramente un pico correspondiente a una distancia interplanar de 7,8 Å (ubicado<sup>5</sup>  $2\Theta \sim 10^\circ$ ) y también el desdoblamiento de los picos. Cabe aclarar que entre todos los difractogramas obtenidos durante el transcurso de esta tesis, este difractograma es el que permite observar más claramente los cambios estructurales de la muestra luego de ser sometida a un tratamiento reductor. A partir de este difractograma se hicieron dos refinamientos de Rietveld: uno considerando las fases  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  con grupo espacial  $R\bar{3}c$  [22] y  $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$  con grupo espacial  $I4/mmm$  [98] (ver Figura 5.7(a)); y otro considerando las fases  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  con grupo espacial  $R\bar{3}c$  [22] y  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  con grupo espacial  $Icmm$  [98] (ver Figura 5.7(c)). Los parámetros de la bondad del ajuste se encuentran definidos en la Tabla 5.1. Los refinamientos de Rietveld no fueron buenos para ninguna de las dos combinaciones de fases (considerando que se trata de datos de sincrotrón), siendo mejor para la mezcla  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$ . Claramente, para el modelo que considera una mezcla de fases tipo  $\text{ABO}_{3-\delta}$  y  $\text{A}_8\text{B}_8\text{O}_{23}$  faltan reflexiones (ver la ampliación mostrada en la Figura 5.7(b)); mientras que para el modelo que considera las fases del tipo  $\text{ABO}_{3-\delta}$  y  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$  no es posible ajustar correctamente la intensidad de todas reflexiones (ver Figuras 5.7(c) y (d)). Este hecho se pone más en evidencia cuando se comparan los refinamientos de Rietveld y Le Bail considerando la mezcla de fases  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (grupo espacial  $R\bar{3}c$ ) y  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  (grupo espacial  $Icmm$ ). El ajuste de Le Bail es mucho mejor que el de Rietveld (comparar Figuras 5.7(c) y (f) y ver Tabla 5.1), aunque no se ajustan correctamente las intensidades de todas las reflexiones. Tal como se explicó en el Capítulo 2, el refinamiento de Le Bail consiste en ajustar individualmente la intensidad de las reflexiones permitidas por los elementos de simetría del grupo espacial propuesto, por lo que un buen ajuste no implica que exista un modelo estructural que satisfaga la composición química de la muestra para el grupo espacial propuesto. Por otro lado, no se encuentra en la literatura ningún modelo estructural reportado para la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ , por lo que se tuvo que usar como valores iniciales del refinamiento los parámetros de red y las posiciones atómicas correspondientes a otra composición ( $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [98]). Sin embargo, como se explicó al principio de esta sección, las características microestructurales intrínsecas de las muestras estudiadas en esta tesis dificultan el refinamiento del modelo estructural completo de las fases que las componen. Por todo lo anterior, los refinamientos mostrados en la Figura 5.7 parecen indicar que la muestra reducida se compone de una mezcla de las fases  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (grupo espacial  $R\bar{3}c$ ) y  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  (grupo espacial  $Icmm$ ); aunque un refinamiento completo del modelo estructural de la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  se encuentra fuera del alcance de esta tesis.

Una vez identificadas las fases presentes en las muestras luego del tratamiento reductor *in-situ*, es interesante analizar cómo ocurrió el cambio estructural observado e identificar también la presencia de fases intermedias. Para eso, se calentó la muestra hasta 600°C con una rampa de  $\sim 5^\circ/\text{min}$  y posteriormente se la enfrió hasta temperatura ambiente también a  $5^\circ/\text{min}$ . Todo el procedimiento se realizó en He puro. A fin de minimizar el tiempo de medición, sólo se colectaron difractogramas en los rangos  $9^\circ \leq 2\Theta \leq 11^\circ$  y  $40^\circ \leq 2\Theta \leq 43^\circ$ .

---

<sup>5</sup>Para los experimentos llevados a cabo en el LNLS se utilizó una longitud de onda  $\lambda$  de 1,37699 Å, por lo que los valores de  $2\Theta$  difieren de los correspondientes a los difractogramas reportados en la sección 5.2.1 (colectados en un difractómetro convencional con  $\lambda_{CuK_{\alpha 1}} = 1,54056$  Å y  $\lambda_{CuK_{\alpha 2}} = 1,54443$  Å).

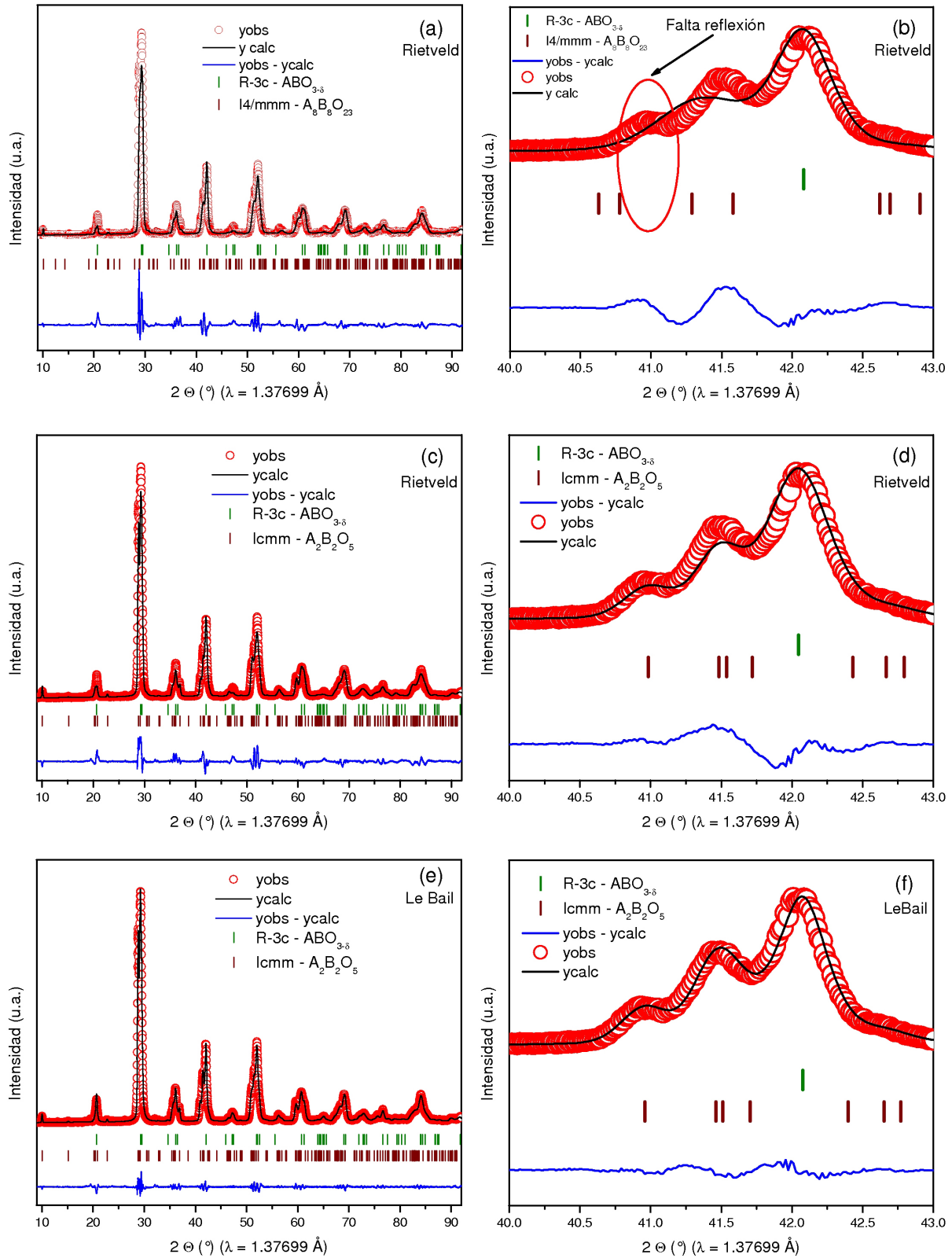


Figura 5.7: Refinamientos del difractograma de RX correspondiente a una muestra de HMTA luego de ser sometida a un tratamiento térmico en He hasta 600°C. (a) Rietveld considerando las fases  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{La}_{3.2}\text{Sr}_{4.8}\text{Co}_{6.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{23}$ , (c) Rietveld considerando las fases  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_5$ , y (e) Le Bail considerando las fases  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_5$ . Los parámetros de la bondad del ajuste se encuentran resumidos en la Tabla 5.1. Las figuras de la derecha ((b), (d) y (e)) son una ampliación de las figuras de la izquierda ((a), (c) y (d)), respectivamente.



Tipo de refinamiento	Fases	$R_F$	$R_{Bragg}$	$R_{wp}$	$\chi^2$
Rietveld	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (R-3c)	7,44	10,5	22,7	20,4
	$\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$ (I4/mmm)	7,51	10,5		
Rietveld	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (R-3c)	5,92	7,91	18,1	13,1
	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ (Icmm)	5,47	9,36		
Le Bail	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (R-3c)	0,06	0,09	9,72	3,88
	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ (Icmm)	0,14	0,14		

Tabla 5.1: Parámetros de la bondad del ajuste de los refinamientos mostrados en la Figura 5.7.

El rango de  $9^\circ \leq 2\Theta \leq 11^\circ$  se eligió porque allí se encuentra la única reflexión de las fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno  $\text{A}_8\text{B}_8\text{O}_{23}$  y  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$  que no se superpone con las reflexiones de la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ; mientras que el rango  $40^\circ \leq 2\Theta \leq 43^\circ$  se eligió porque allí se observa el único pico de la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  al que contribuye una sola reflexión (0 2 4). Se monitoreó que el número de cuentas del haz incidente fuera el mismo para todos los difractogramas colectados. El tratamiento térmico se realizó en un horno y se controló que la altura de la muestra respecto al haz fuera la misma para todos los difractogramas. Todas estas precauciones se tomaron para poder comparar los datos en bruto sin necesidad de normalizar la intensidad ni hacer correcciones en  $2\Theta$ .

A fin de identificar las fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno que pudieran formarse durante los experimentos *in-situ*, se simularon los difractogramas de RX de las fases  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (grupo espacial *R-3c*),  $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$  (grupo espacial *I4/mmm*),  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  (grupo espacial *Cmmm*) y  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  (grupo espacial *Icmm*) (ver Figura 5.8). En todos los casos se utilizó el mismo factor de escala y no se consideraron efectos microestructurales. Para las fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno se consideraron las posiciones atómicas y los parámetros de red reportados en [98] para temperatura ambiente. Aunque pueden existir diferencias entre los difractogramas simulados y los difractogramas experimentales por no contar con el modelo estructural exacto de las fases y debido a las diferencias en temperatura, las simulaciones realizadas permiten tener una idea de la posición e intensidad relativa de los picos correspondientes a las distintas fases.

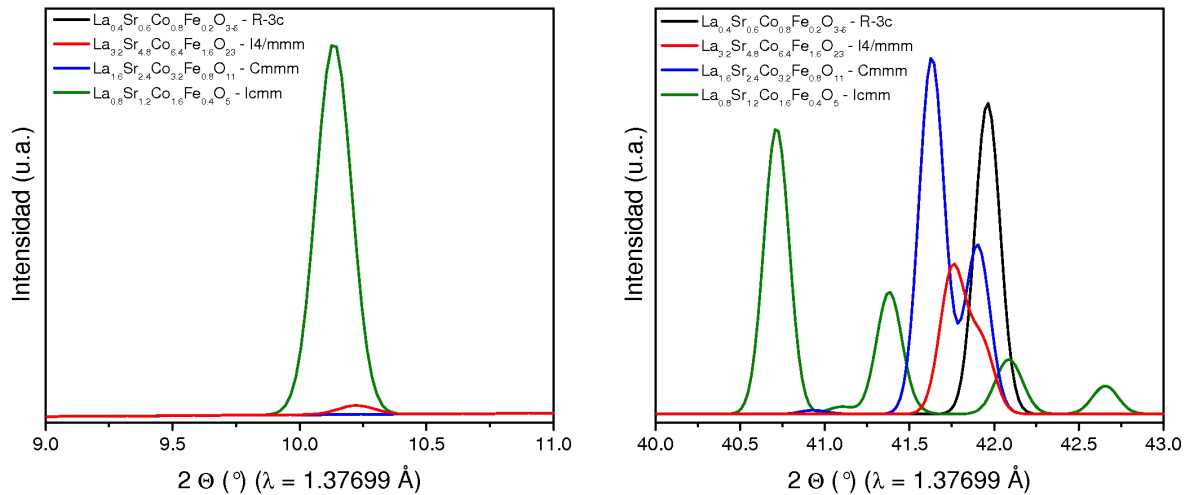


Figura 5.8: Difractogramas de RX simulados para la fases  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$ ,  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  y  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ .

En las Figuras 5.9(a) y (c) se observan los difractogramas correspondientes a una muestra de polvos preparada por el método de HMTA colectados *in-situ* en las condiciones descritas en el párrafo anterior. Durante el calentamiento entre temperatura ambiente y  $\sim 150^\circ\text{C}$  se observa una disminución del pico correspondiente a la reflexión  $(0\ 2\ 4)$  de la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  con grupo espacial  $R\text{-}\bar{3}c$  (distancia interplanar  $\sim 1,92\ \text{\AA}$ ,  $2\ \Theta \sim 42^\circ$ ). A  $\sim 150^\circ\text{C}$  aparece un pico de muy baja intensidad correspondiente a una distancia interplanar de  $\sim 7,8\ \text{\AA}$  ( $2\ \Theta \sim 10,2^\circ$ ) y se observa un ensanchamiento el pico ubicado en  $2\ \Theta \sim 42^\circ$ , lo que es consistente con la fase  $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$  con grupo espacial  $I4/mmm$  [98] (ver Figura 5.8). A  $\sim 300^\circ\text{C}$  la intensidad del pico ubicado en  $2\ \Theta \sim 10,2^\circ$  se anula, lo que podría indicar la formación de la fase  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$ . Para temperaturas mayores aparece un pico en  $2\ \Theta \sim 10^\circ$  cuya intensidad aumenta con la temperatura que correspondería a la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  (grupo espacial  $Icmm$ ). Además, a partir de los  $300^\circ\text{C}$  se observa un desdoblamiento del pico correspondiente a  $2\ \Theta \sim 42^\circ$  y una disminución de su intensidad hasta los  $600^\circ\text{C}$ . A  $\sim 470^\circ\text{C}$  aparece un nuevo pico en  $2\Theta \sim 40,5^\circ$  cuya intensidad aumenta con la temperatura. En la Figura 5.8 se observa que los difractogramas de RX simulados correspondientes a las fases  $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$  y  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  presentan dos picos en el rango  $40^\circ \leq 2\ \Theta \leq 43^\circ$ , mientras que el correspondiente a la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  presenta cinco. Para todas las fases uno de los picos ubicados en este rango coincide con el de la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ubicado a  $2\ \Theta \sim 42^\circ$ . Además, el pico restante de las fases  $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$  y  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  se encuentra a ángulos menores a  $42^\circ$  y no coincide con ninguno de los de la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ . La presencia del pico ubicado a  $2\ \Theta \sim 10^\circ$  y la existencia de tres picos en el rango  $40^\circ \leq 2\ \Theta \leq 43^\circ$  indicaría que entre  $300^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  existe la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ . Sin embargo, el aumento de la intensidad de los picos correspondientes a  $2\ \Theta \sim 10^\circ$  y  $2\ \Theta \sim 40,5^\circ$  junto con la disminución de la intensidad de los picos ubicados en  $2\ \Theta \sim 42^\circ$  y  $2\ \Theta \sim 41,5^\circ$  indica que ocurre un cambio en las proporciones de las fases presentes en la muestra. Una justificación sería que parte de la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  todavía se esté transformando, aunque en este caso debería aumentar la intensidad del pico correspondiente a  $2\ \Theta \sim 41,5^\circ$ . Otra explicación que parece más probable, es que exista una mezcla de las fases  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  y  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ . La proporción de la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  permanecería constante, mientras la proporción de la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  aumenta con la temperatura y la proporción de la fase  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  disminuye. La coexistencia de las fases del tipo  $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$  y  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$  fue también observada por Le Toquin *et al* [100] durante experimentos *in-situ* consistentes en oxidar electroquímicamente una muestra de  $\text{SrCoO}_{2,5}$ . Finalmente, durante el enfriamiento sólo se observa un pequeño aumento en la intensidad de todos los picos, lo que parecería indicar que no ocurren cambios significativos en la proporción de las fases entre  $600^\circ\text{C}$  y temperatura ambiente. Dado que a temperatura ambiente la muestra se compone de una mezcla de las fases  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  (ver Figura 5.7), ésto indicaría que la fase  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  se extingue a  $600^\circ\text{C}$ .

El experimento detallado más arriba también se realizó con una muestra de polvos preparada por el método de Acetatos. En las Figuras 5.9(b) y (d) se pueden observar los difractogramas colectados. Parecería que la muestra de Acetatos sufre cambios estructurales similares a los descritos para la muestra de HMTA, aunque no son tan evidentes. La intensidad del pico ubicado a  $2\ \Theta \sim 42^\circ$  disminuye notoriamente durante el calentamiento. Entre  $\sim 130^\circ\text{C}$  y  $\sim 180^\circ\text{C}$  parecería existir un pico de muy baja intensidad en  $2\ \Theta \sim 10,1^\circ$  indicando la formación de la fase  $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$ . A  $\sim 360^\circ\text{C}$  se observa la aparición de un pico correspondiente a  $2\Theta \sim 10^\circ$  y el ensanchamiento del pico ubicado en  $2\Theta \sim 42^\circ$ . La intensidad del primero y el ensanchamiento y la asimetría del segundo aumentan con la

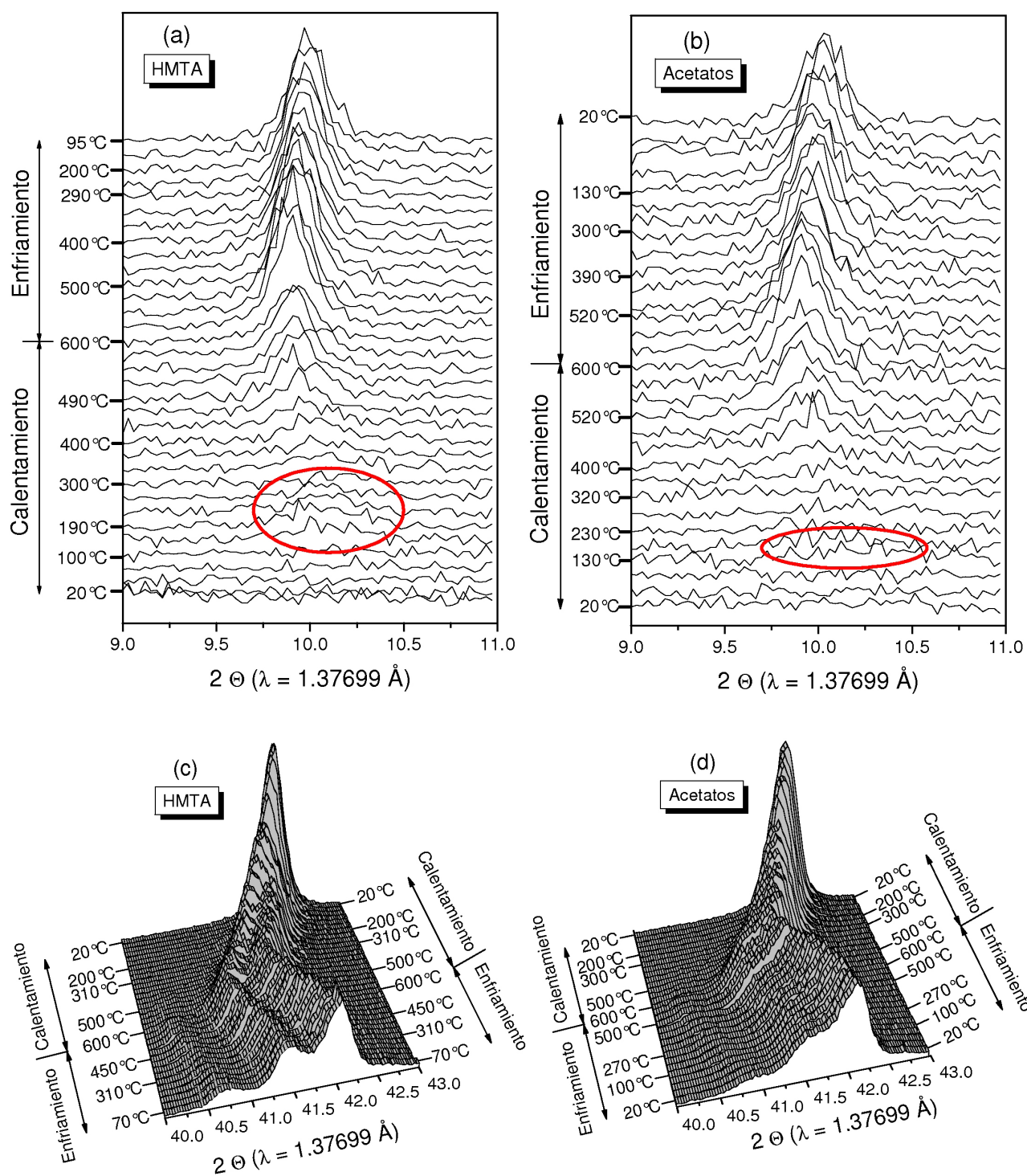


Figura 5.9: Difractogramas de RX obtenidos in-situ en atmósfera de He puro para polvos preparados por los métodos de HMTA ((a) y (c)) y Acetatos ((b) y (d)).

temperatura. Además, a  $\sim 500^\circ\text{C}$  aparece un nuevo pico en  $2\Theta \sim 40,5^\circ$ . Todo esto indicaría la presencia de la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  a partir de los  $\sim 360^\circ\text{C}$ . Aunque los cambios estructurales observados en la muestra de Acetatos son muy sutiles como para realizar un análisis análogo al efectuado para la muestra de HMTA, es muy probablemente que en la muestra de Acetatos también coexistan las fases  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ ,  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  y  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  hasta  $600^\circ\text{C}$  y solamente las fases  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  y  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  entre  $600^\circ\text{C}$  y temperatura ambiente.

Con el fin de estudiar el proceso de oxidación, se sometió a una muestra de HMTA reducida en He puro a un nuevo tratamiento térmico *in-situ* hasta  $600^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de 20%  $\text{O}_2$ /80%  $\text{N}_2$ . La Figura 5.10 muestra los difractogramas obtenidos durante dicho experimento. A medida que aumenta la temperatura, se observa que la intensidad del pico correspondiente a  $2\Theta \sim 10^\circ$  disminuye mientras que la del pico correspondiente a  $2\Theta \sim 42^\circ$  aumenta. A  $\sim 175^\circ\text{C}$  desaparece el pico correspondiente a  $2\Theta \sim 40,5^\circ$  y a  $\sim 200^\circ\text{C}$  desaparece el pico ubicado en  $2\Theta \sim 10^\circ$ , indicando la desaparición de la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ . Entre  $\sim 200^\circ\text{C}$  y  $\sim 350^\circ\text{C}$  el pico correspondiente a  $2\Theta \sim 42^\circ$  se ve ancho pero simétrico. A  $\sim 350^\circ\text{C}$  este pico se empieza a ensanchar todavía más y a los  $\sim 550^\circ\text{C}$  se desdobra en dos. Todo esto indicaría la presencia de la fase  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  a partir de los  $\sim 175^\circ\text{C}$ . Es importante notar que en este caso la fase  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  no coexiste con la fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  contrariamente a lo observado durante el experimento de reducción. Durante el enfriamiento, la intensidad del pico correspondiente a  $2\Theta \sim 41,5^\circ$  empieza a disminuir a partir de los  $\sim 550^\circ\text{C}$  y se anula a  $\sim 300^\circ\text{C}$ , lo que indica la completa formación de la fase  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (grupo espacial  $R\text{-}\bar{3}c$ ).

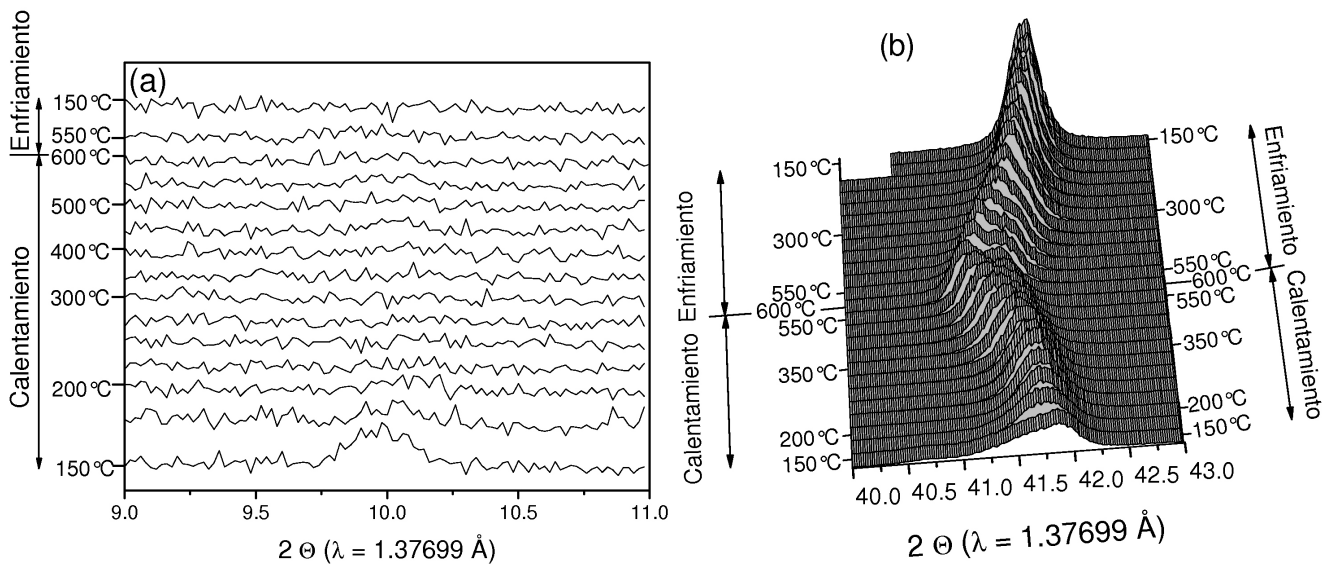


Figura 5.10: Difractogramas de RX obtenidos *in-situ* en atmósfera de 20%  $\text{O}_2$ /80%  $\text{N}_2$  correspondientes a una muestra de HMTA previamente reducida.

### 5.2.5. Sobre la estabilidad estructural de cátodos nanoestructurados de LSCFO bajo atmósferas reductoras

El análisis precedente indicaría que se forma la fase brownmillerita  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  al someter muestras de polvos nanoestructurados preparados por HMTA y Acetatos a un tratamiento térmico en atmósferas reductoras. Más aún, el proceso de formación de dicha fase involucraría otras fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno ( $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$  y  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$ ).

El objetivo del estudio detallado en esta sección era el de determinar la presencia de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno que pudieran justificar el aumento de la resistencia de Warburg al disminuir la  $p\text{O}_2$  (ver Figura 4.10 (a)). Las presiones parciales de oxígeno utilizadas en los tratamientos térmicos reductores a los que fueron sometidos los polvos son menores que las utilizadas en las mediciones de impedancia del Capítulo 4. Por este motivo, es difícil establecer si durante las mediciones de impedancia ocurren los mismos cambios estructurales observados en los polvos y, de ser así, el grado en que ocurren los mismos y las fases que se encuentran involucradas. Sin embargo, varios autores reportaron que cambios microestructurales sutiles pueden producir cambios notables en las propiedades magnéticas y de transporte de un material [90, 91, 109]. Por ejemplo, Bucher *et al* [91] estudiaron la dependencia de la conductividad iónica del  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CoO}_{3-\delta}$  con el contenido de oxígeno en el rango  $2,70 \leq 3 - \delta \leq 2,81$ . En este compuesto la conducción de iones de oxígeno ocurre por difusión de vacancias de oxígeno, por lo que es de esperar un aumento de la conductividad iónica al disminuir el contenido de oxígeno. Contrariamente a lo esperado, Bucher *et al* encontraron un máximo en la conductividad iónica para  $3 - \delta = 2,79$  para  $775^\circ\text{C}$  y lo asociaron a la existencia de microdominios con un tamaño de  $\sim 100$  nm en los cuales se encontraron evidencias de la existencia de un ordenamiento de vacancias de oxígeno. Estos microdominios no fueron detectados mediante la técnica de difracción de RX pero sí mediante microscopía electrónica de transmisión.

En consecuencia, aunque es difícil establecer qué cambios estructurales ocurren en los cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA durante las mediciones de impedancia, el análisis realizado en este capítulo y los antecedentes de la literatura permiten concluir que es altamente probable que el aumento de la resistencia de Warburg al disminuir la  $p\text{O}_2$  se deba a la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno y la consecuente disminución de la conductividad iónica del material de cátodo.

## 5.3. Conclusiones

En este capítulo se estudió la estabilidad estructural de polvos nanoestructurados de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por los métodos químicos de Acetatos y HMTA.

Se observó la formación de la fase brownmillerita  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  con grupo espacial  $Icmm$  luego de someter muestras de polvos nanoestructurados preparadas por Acetatos y HMTA a un tratamiento térmico bajo atmósfera reductora. El proceso de formación de dicha fase involucraría otras fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno ( $\text{La}_{3,2}\text{Sr}_{4,8}\text{Co}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{23}$  con grupo espacial  $I4/mmm$  y  $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_{3,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{11}$  con grupo espacial  $Cmmm$ ). Los datos de difracción de RX indican que sólo se transforma parte de la muestra mientras que el resto conserva la fase original  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  con grupo espacial  $R-3c$ . Las observaciones de TEM muestran que ambas fases coexisten en un mismo grano. Es importante notar que no hay antecedentes en la literatura de la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno para el compuesto  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Más aún, este tipo de transformación estructural no fue observada en muestras de polvos preparados por Acetatos a 1270°C en el rango de temperatura entre 20°C y 900 °C para presiones parciales de oxígeno tales que  $-5 \leq \text{Log } p\text{O}_2 \leq 0$  [22, 23]. Tampoco fue observada en polvos preparados por *Spray Pyrolysis*. Todo esto indica que la tendencia a sufrir cambios microestructurales al ser sometidos a tratamientos térmicos reductores observada en los polvos nanoestructurados de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por Acetatos y HMTA, no se debe al alta área superficial de los mismos sino a las características microestructurales intrínsecas (efectos de tamaño y tensiones) de los mismos.

Tanto los experimentos llevados a cabo *ex-situ* como los llevados a cabo *in-situ* indican que los cambios estructurales observados pueden ser revertidos con un tratamiento térmico en atmósferas de oxígeno puro o mezcla 20 %  $\text{N}_2$ /80 %  $\text{O}_2$ .

El análisis realizado en este capítulo indica que el aumento de la resistencia de Warburg al disminuir la  $p\text{O}_2$  está relacionado con la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno y la consecuente disminución de la conductividad iónica del material de cátodo.

## Capítulo 6

# Evaluación de la aplicabilidad práctica de los cátodos

A lo largo de esta tesis se ha demostrado que los cátodos nanoestructurados preparados a partir de los métodos de Acetatos y HMTA presentan valores de resistencia de área específica que son aún menores, en el rango 400 - 500°C, que los correspondientes al mejor cátodo reportado para IT-SOFC (BSCFO) [1]. Estos resultados son muy promisorios para la aplicación de cátodos nanoestructurados a las celdas de combustible de óxido sólido comerciales y para el desarrollo de las celdas de temperatura intermedia, aunque es necesario estudiar la evolución del rendimiento electroquímico durante períodos de operación prolongados. Con ese objetivo, se realizaron mediciones *in-situ* de espectroscopía de impedancia compleja en aire a 500°C durante un período continuo de 1000 horas. Además, se caracterizó la microestructura del cátodo antes y después de las mediciones con el objetivo de evaluar cambios que pudieran afectar el rendimiento electroquímico del mismo.

Los resultados obtenidos indican que la ASR correspondiente al cátodo preparado por Acetatos aumenta un 25 % en las primeras 700 horas de operación y permanece constante en las 300 siguientes. El análisis de las resistencias correspondientes a los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno indica que el aumento de la resistencia total catódica se debe a la aparición de una nueva contribución. Esta última estaría relacionada a un proceso difusivo, aunque su origen no pudo ser identificado.

A pesar de la exhaustiva caracterización microestructural del cátodo y de la interfase cátodo/electrolito realizada con diversas técnicas (difracción de RX, SEM, HRTEM, TEM-EDS, 3D FIB-SEM), no se detectaron cambios que puedan asociarse a la nueva contribución observada ni a los mecanismos de degradación de la resistencia catódica.

Aunque la degradación de la ASR total catódica observada se encuentra fuera de los valores límites deseados, su valor final es tan bueno como el correspondiente al mejor cátodo reportado para IT-SOFC (BSCFO) [1]. Además, el valor de potencia por celda estimado ( $\sim 240 \text{ mW/cm}^2$ ) es un poco más de la mitad que los reportados para celdas comerciales, pero con la ventaja que la temperatura de operación es al menos 250 °C menor. Estos resultados son muy promisorios para la aplicación de estos cátodos en una celda comercial, ya que la disminución de la temperatura de operación en más de 250 °C contribuiría a la mitigación de algunos de los problemas actuales de las celdas comerciales como el envenenamiento con Cr, el estrés térmico y los altos costos de fabricación [2, 110].

## 6.1. Evaluación del rendimiento electroquímico de los cátodos durante períodos prolongados

### 6.1.1. Antecedentes

En la literatura se encuentran varios trabajos que tratan sobre la degradación del rendimiento de SOFC convencionales a alta temperatura durante períodos prolongados de operación [111–117], aunque las tasas de degradación reportadas son muy disímiles. Por ejemplo, Mai *et al* [116] reportaron una degradación del voltaje de salida de 0,9 - 1,5 %/1000 h para una celda de  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,8}\text{G}_{0,2}/\text{YSZ}/\text{Ni-YSZ}$ , lo que corresponde a un aumento de la ASR total de la celda de  $\sim 0,008 \Omega \text{ cm}^2$ . En contraste, Endler *et al* [111] observaron en las primeras 700 horas de medición un aumento del 400 % ( $\sim 0,047 \Omega \text{ cm}^2$ ) sólo para la resistencia catódica de celdas de la misma composición que las estudiadas por Mai *et al*.

Asimismo, existe una gran divergencia sobre cuáles son los mecanismos de degradación del rendimiento de las SOFCs durante períodos prolongados de operación. Estos incluyen el sinterizado (*coarsening*) de los materiales [118], el desprendimiento total o parcial de los electrodos [113], y la difusión de especies químicas de un componente de la celda a otro [111, 116, 119]. Además, estos mecanismos aún no son comprendidos completamente debido a las dificultades para caracterizar los cambios estructurales, morfológicos y de composición que ocurren en la celda durante su operación. Estas dificultades se derivan de varios factores. Por un lado, las celdas son ensambles de varias capas de distintos materiales con características distintas (composición, integridad mecánica, porosidad, etc.). Esto hace que sea compleja la preparación de muestras que permitan el adecuado estudio de las interfases, donde generalmente ocurren los cambios responsables de la degradación del rendimiento la celda. Por otro lado, los mecanismos de degradación también dependen de variables como la composición [119] y la microestructura [112] de la celda y las condiciones de operación [114].

Aunque es ampliamente aceptado que el uso de materiales nanoestructurados mejora el rendimiento de las celdas de combustibles de óxido sólido en general y de sus componentes en particular, existen pocos trabajos que tratan sobre el estudio del comportamiento de celdas fabricadas con estos materiales durante períodos prolongados en las condiciones típicas de operación de las mismas (temperaturas  $< 600^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, el estudio y la identificación de los mecanismos de degradación de estas celdas son importantes para el diseño de estrategias que permitan alargar su vida útil y favorecer su aplicación práctica. En ese sentido, y a fin de determinar la estabilidad de las propiedades electroquímicas de los cátodos nanoestructurados estudiados en esta tesis, se realizó un estudio de la evolución de la microestructura y de la ASR catódica de cátodos preparados por el método de Acetatos durante períodos prolongados de operación.

La evolución de la ASR se estudió a partir de mediciones *in-situ* de espectroscopía de impedancia compleja en aire a  $500^\circ\text{C}$  durante un período continuo de 1000 horas. Los espectros fueron medidos cada 8 horas durante las primeras 580 horas de operación y cada 12 horas las 420 horas restantes. Durante las 1000 horas se mantuvo la temperatura a  $500^\circ\text{C}$  y la circulación de un flujo de aire de  $\sim 100 \text{ mL/min}$  mediante una bomba. La microestructura del cátodo y de la interfase cátodo/electrolito fue caracterizada con distintas técnicas (difracción de RX, SEM, HRTEM, TEM-EDS, 3D FIB-SEM) antes y después de las mediciones de impedancia con el objetivo de evaluar cambios que pudieran afectar el rendimiento electroquímico.



### 6.1.2. Caracterización microestructural

La Figura 6.1, muestra el refinamiento de Le Bail de los difractogramas de difracción de Rayos X de una celda simétrica de LSCFO/GDC/LSCFO preparada por Acetatos antes y después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 hs. El tamaño de cristalita estimado a partir de ambos difractogramas es similar, siendo  $\sim 46$  y  $\sim 47$  nm para los difractogramas colectados antes y después de las mediciones de impedancia respectivamente. En ninguno de los dos difractogramas se detectaron signos de reacción entre el cátodo y el electrolito, aunque sí se observaron rastros de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\sim 4\%$  en peso, de acuerdo al refinamiento Rietveld) cuyo origen fue explicado en el Capítulo 2.

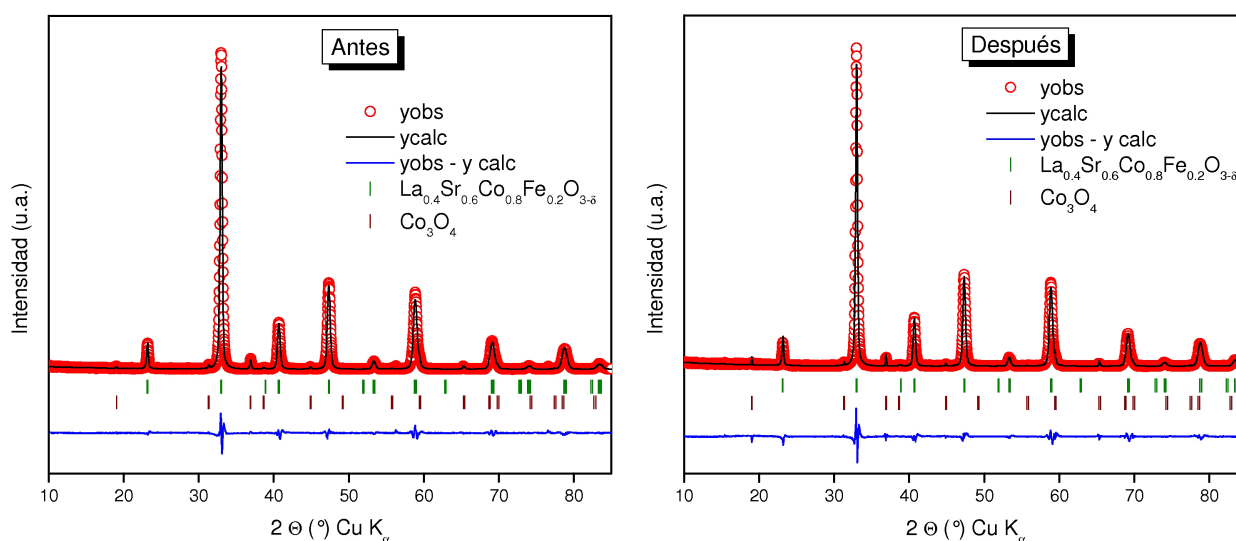


Figura 6.1: Refinamiento de Le Bail de difractogramas de Rayos X de una celda simétrica de LSCFO/GDC/LSCFO preparada por el método de Acetatos (a) antes y (b) después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 hs. Los parámetros de la bondad del ajuste son: (a)  $R_{wp} = 13,1$  -  $\chi^2 = 4,3$  -  $R_{Bragg} = 0,353$  -  $R_F = 0,293$ ; (b)  $R_{wp} = 15,9$  -  $\chi^2 = 5,74$  -  $R_{Bragg} = 0,506$  -  $R_F = 0,401$

En la Figura 6.2 se observan imágenes de SEM de distinta magnificación correspondientes a la superficie del cátodo antes y después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 horas. Las imágenes de menor magnificación, ubicadas en la parte superior de la Figura 6.2, muestran un aumento del tamaño de las grietas luego de las 1000 horas de medición. Estas grietas son superficiales, lo que sólo comprometería el contacto eléctrico entre el colector de corriente de Pt y el cátodo y no las propiedades de transporte dentro del material de cátodo. Por otro lado, no se observó variación en el tamaño de partícula ni siquiera en las imágenes de mayor magnificación (ubicadas en la parte inferior de la Figura 6.2).

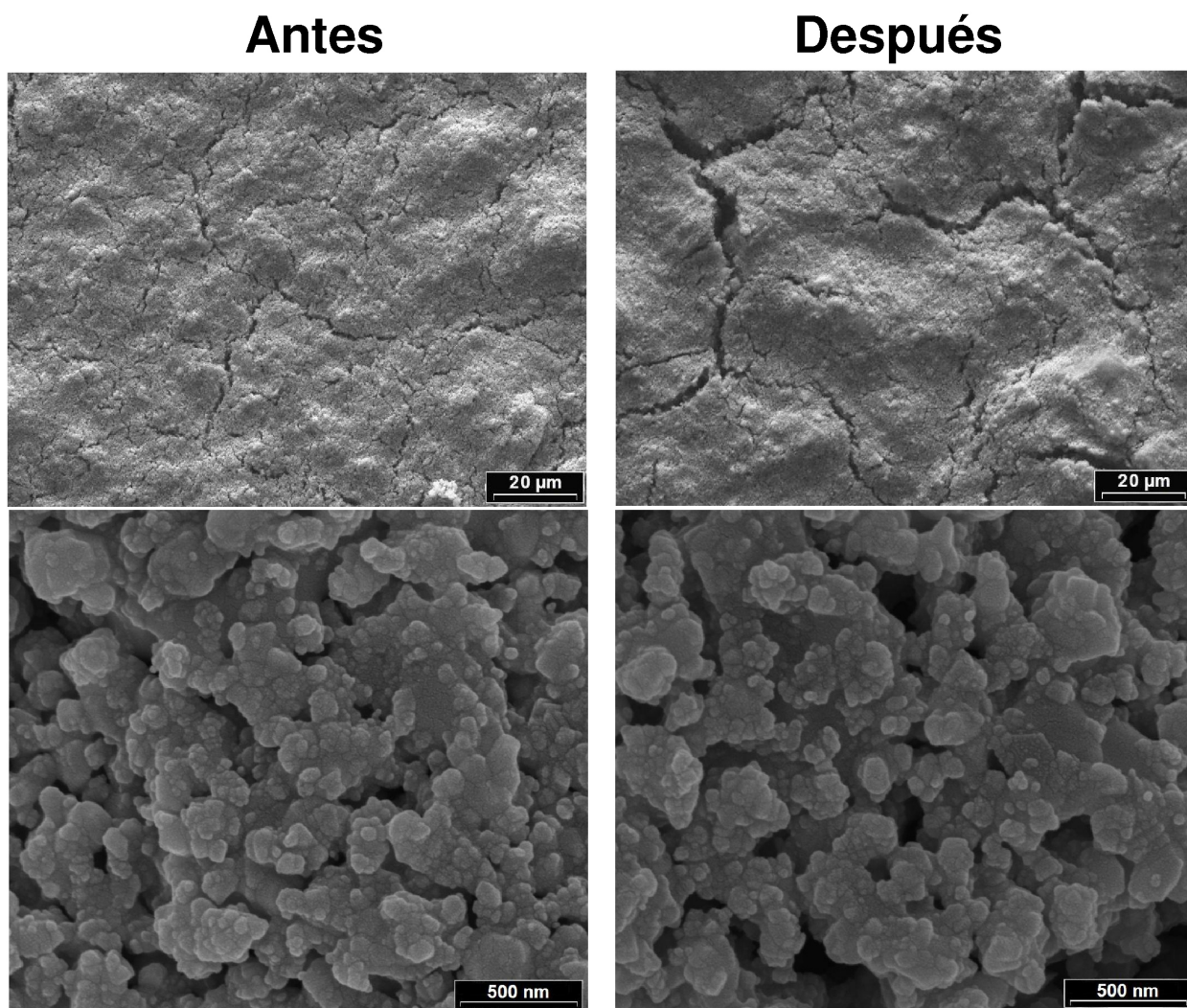


Figura 6.2: Imágenes de SEM de la superficie del cátodo de LSCFO preparado por el método de Acetatos antes y después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 hs.

La Figura 6.3 muestra la reconstrucción tridimensional del cátodo realizada con la técnica 3D FIB-SEM antes y después de las medidas de impedancia. Este análisis fue realizado en el *Department of Materials Science and Engineering* de la *Northwestern University* en Evanston, Estados Unidos. Para la muestra analizada antes de las mediciones de impedancia se reconstruyó un volumen de  $\sim 95 \mu\text{m}^3$  ( $7,7 \times 4 \times 3,1 \mu\text{m}^3$ ), mientras que el volumen reconstruido de la muestra analizada después de las mediciones de impedancia es de  $\sim 120 \mu\text{m}^3$  ( $6,9 \times 3,8 \times 4,6 \mu\text{m}^3$ ). El volumen porcentual de la fase LSCFO, el volumen porcentual total de los poros y el área superficial específica del cátodo se encuentran resumidos en la Tabla 6.1. El área superficial específica disminuye  $\sim$  un 15 % después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 horas. Dicha disminución habría sido producida por un efecto de sinterizado (*coarsening*). Este proceso resultaría en la agregación de una o más partículas, aumentando el tamaño de partícula y disminuyendo el área superficial; aunque sin modificar el número total ni el tamaño de las cristalitas presentes en la muestra.

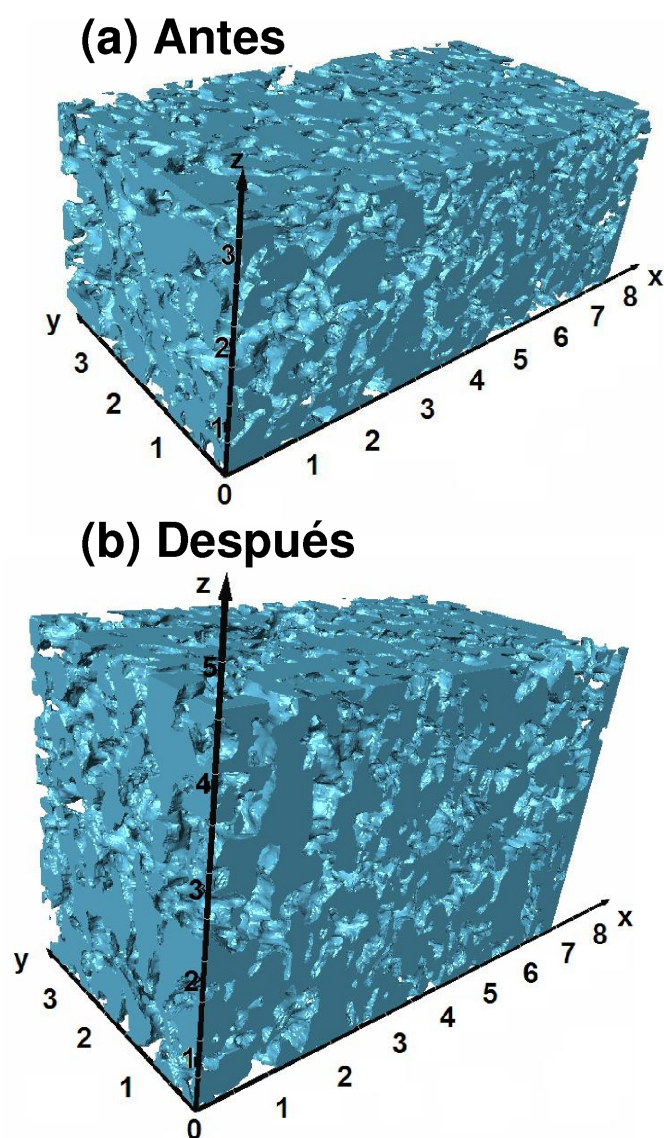


Figura 6.3: Reconstrucción tridimensional del cátodo antes y después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 hs. Las escalas de los ejes están en micrones. La resolución en los ejes X e Y es de 10 nm y en el eje Z es de 20 nm.

	Antes	Después
Volumen LSCFO (%)	49,4	50,8
Volumen total de poros (%)	50,6	49,2
Área superficial específica/volumen <sup>a</sup> ( $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ )	14,61	12,05
Área superficial específica/masa <sup>b</sup> ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )	1,14	0,98

<sup>a</sup> Área superficial del cátodo normalizada por el volumen de la fase LSCFO.

<sup>b</sup> Área superficial específica del cátodo estimada a partir del área superficial en  $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$  y considerando una densidad de la fase LSCFO igual a 6,3 gr/cm<sup>3</sup> [22].

Tabla 6.1: Volumen de LSCFO, volumen total de poros y área superficial específica del cátodo antes y después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 hs.

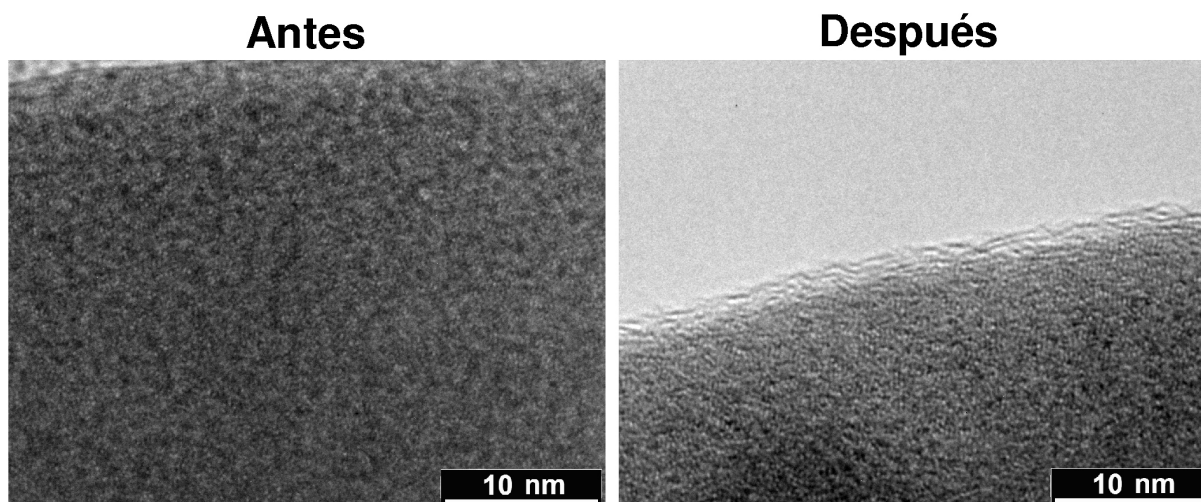


Figura 6.4: Imágenes de alta magnificación de TEM de cátodos cortados por FIB antes y después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 hs.

En la Figura 6.4 se observan imágenes de alta magnificación de TEM de cátodos de celdas de LSCFO/GDC/LSCFO cortadas por FIB antes y después de medir impedancia. Dichas imágenes indican que no ocurre ningún cambio apreciable en la nanoestructura del cátodo después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 horas.

La composición química del cátodo, el electrolito y la interfase cátodo/electrolito fue estudiada semicuantitativamente mediante la técnica de TEM-EDS en celdas de LSCFO/GDC/LSCFO cortadas por FIB antes y después de medir impedancia. La Figura 6.5 muestra la variación del porcentaje atómico de Ce, Gd, La, Sr, Co y Fe en función de la distancia a la interfase cátodo/electrolito. Las coordenadas negativas corresponden al cátodo y las positivas al electrolito. Los valores de porcentaje atómico graficados corresponden al promedio de los valores observados en distintos puntos pero ubicados a la misma distancia de la interfase cátodo/electrolito. Las imágenes de la parte inferior de la Figura fueron adquiridas con electrones retrodispersados en un FEG-SEM, por lo que se puede apreciar el contraste por número atómico. Cabe aclarar que la zona más brillante ubicada en la parte inferior de la muestra corresponde a la capa de Pt protectora depositada antes del proceso de corte por FIB (ver Capítulo 2). El eje de abscisas de los gráficos de porcentaje atómico está en la misma escala que las imágenes.

Tanto en la muestra analizada antes de las mediciones como en la analizada después, las relaciones La/Sr y Co/Fe observadas en el cátodo y la relación Ce/Gd observada en el electrolito se encuentran en el rango de las esperadas para las composiciones  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ , respectivamente.

En la muestra analizada antes de las mediciones de impedancia se observa la presencia de  $\sim 10\text{-}20\%$  de átomos de Ce en el cátodo, incluso lejos de la interfase cátodo/electrolito. En la muestra observada después de las mediciones de impedancia, también se observa  $\sim 10\%$  de Ce, pero sólo en el primer micrón adyacente a la interfase cátodo/electrolito. En ambos casos también se observan átomos de Gd en el cátodo en una zona vecina a la interfase, aunque los valores observados se encuentran cerca del límite de detección de la técnica.



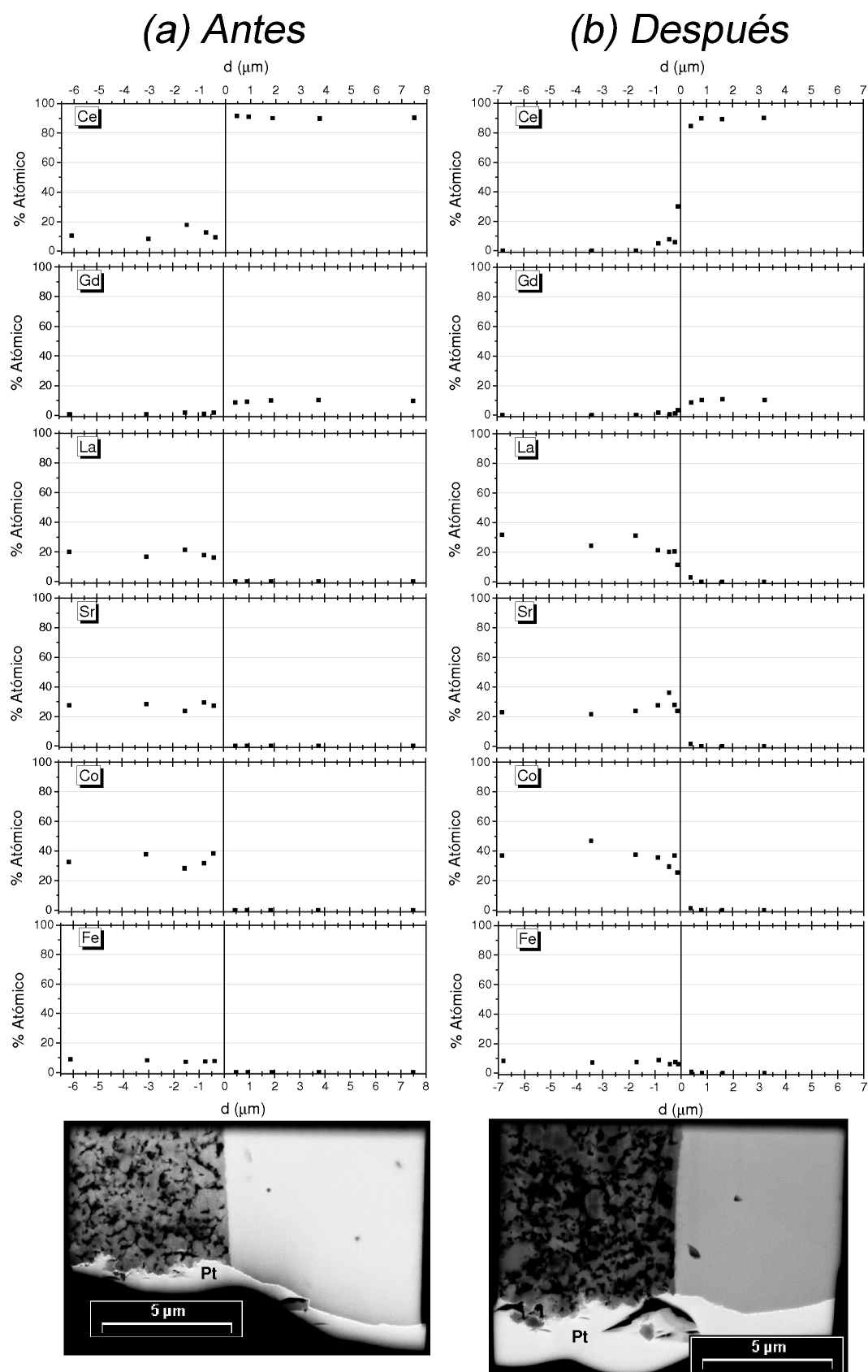


Figura 6.5: Porcentajes atómicos de Ce, Gd, La, Sr, Co y Fe detectados por TEM-EDS en función de la distancia a la interfase correspondientes a cátodos cortados por FIB antes y después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 hs. Las imágenes de la parte inferior fueron adquiridas con electrones retrodispersados en un FEG-SEM.

Es importante notar que para la preparación de muestras mediante la técnica de FIB, se requiere seccionar la celda de LSCFO/GDC/LSCFO. Por este motivo, las muestras referidas como observadas antes y después de la medición corresponden a dos celdas distintas pero preparadas simultáneamente. Una de las celdas fue analizada luego de ser preparada por el método de Acetatos y sin ningún tratamiento térmico posterior (referida como "antes" en la Figura 6.5) y la otra fue sometida a mediciones de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 horas (referida como "después" en la Figura 6.5). En consecuencia, es difícil establecer si las diferencias observadas entre ambas muestras se deben a procesos de difusión ocurridos durante las mediciones de impedancia a 500°C o si se deben a inhomogeneidades derivadas del proceso de preparación. Sin embargo, sí es posible establecer que ocurre un proceso de difusión de átomos de Ce hacia el cátodo (incluso en zonas lejanas a la interfase) durante el tratamiento térmico a 900°C a que son sometidas las celdas de LSCFO/GDC/LSCFO con el fin de completar la formación de la fase LSCFO y lograr la adherencia entre cátodo y electrolito.

Rastros de La, Co y Sr fueron detectados en el lado del electrolito en una zona distante  $\sim 500$  nm de la interfase en la muestra analizada luego de las mediciones de impedancia, aunque no fueron detectados en la muestra analizada antes de las mismas. En este caso también es difícil establecer el origen de este comportamiento; debiéndose tener en cuenta, además, que la técnica de EDS colecta datos de todo el espesor de la muestra (medido en forma perpendicular al plano de la Figura 6.5). Este hecho hace que si el plano de la interfase cátodo/electrolito no es perpendicular respecto al plano de la Figura 6.5, se analice parte del cátodo y del electrolito a la vez. De esta manera, pueden detectarse elementos de LSCFO en el electrolito (y elementos de GDC en el cátodo) en una zona cercana a la interfase sin que se deba a la difusión de átomos sino a una inclinación de la interfase cátodo/electrolito.

Los resultados descritos más arriba concuerdan parcialmente con los reportados por Isuki *et al* [120], quienes estudiaron la interdifusión a través de interfases LSCFO/GDC mediante la técnica de SIMS en el rango 1000-1200 °C. Estos autores detectaron la difusión de Ce y Gd en la fase LSCFO, aunque también detectaron difusión de La en la fase GDC y la probable formación de  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$  en la cercanía de la interfase detectada por difracción de RX.

Las observaciones de TEM-EDS de la Figura 6.5 no permiten establecer si los átomos de Ce detectados en el cátodo se encuentran dentro de la estructura del GDC junto con el Gd o si se encuentran dentro de la estructura LSCFO. En ese sentido, los difractogramas de RX mostrados en la Figura 6.1 no indican signos de reacción entre el cátodo y el electrolito. Sin embargo, tampoco se observaron los picos correspondientes a la fase GDC del electrolito subyacente, debido a que la longitud de penetración de los Rayos X es menor que el espesor del cátodo. Esto indica que la información del difractograma proviene sólo del cátodo, lo que imposibilita la detección de fases espurias en la interfase cátodo/electrolito mediante la técnica de difracción de RX en este tipo de muestras.

### 6.1.3. Caracterización electroquímica

La Figura 6.6(a) muestra la variación porcentual de la ASR total del cátodo en función del tiempo. Los valores de ASR fueron estimados a partir del procedimiento descrito en la sección 2.2.8. La ASR catódica aumenta  $\sim 25\%$  en las primeras 700 horas de medición; pero dicho valor permanece constante, dentro del error de medición, en las 300 horas siguientes. Aunque la degradación de la ASR se encuentra fuera de los valores límites deseados, la Figura 6.6(b) muestra que su valor final es tan bueno como el correspondiente al mejor cátodo reportado para IT-SOFC (BSCFO) [1]. Este resultado indica que los cátodos nanoestructurados prepa-

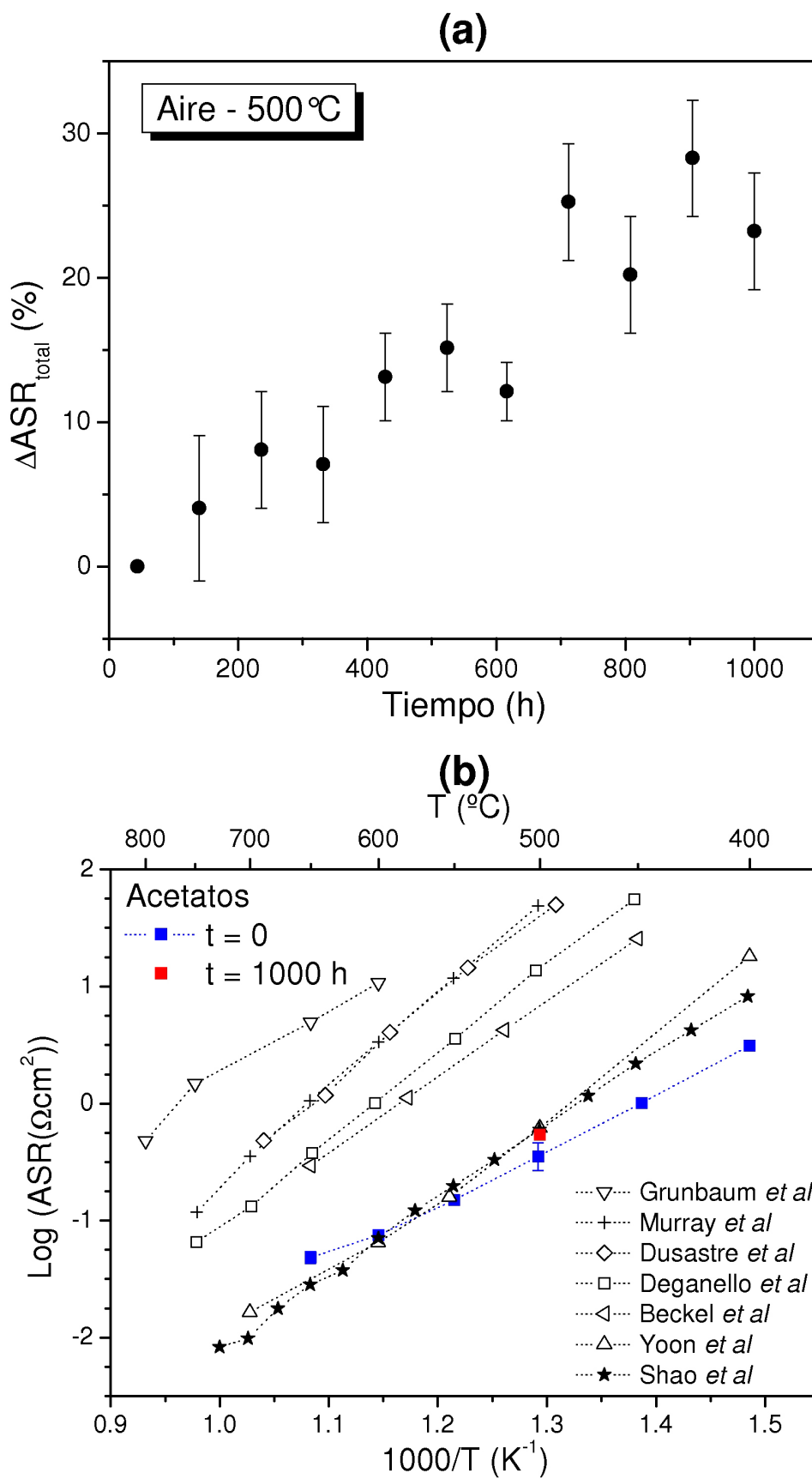


Figura 6.6: (a) Variación porcentual de la ASR total del cátodo en función del tiempo durante un período continuo de medición de 1000 hs a 500°C en aire. (b) Gráfico de Arrhenius de la ASR correspondiente al cátodo preparado por Acetatos antes y después de la medición comparado con otros reportados en la literatura [1, 15, 23, 24, 30, 68, 71].

rados por Acetatos tienen un gran potencial para su aplicación en IT-SOFC, aunque eventualmente sea necesario un tratamiento de envejecimiento previo.

Con el fin de determinar el origen del incremento de la ASR catódica, también se estudió la variación de las resistencias relacionadas a los dos mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno propuestos en el Capítulo 4. La Figura 6.7(a) muestra un espectro de EIE a 500°C en aire luego de 4 horas de medición correspondiente a una celda simétrica de LSCFO/GDC/LSCFO preparada por el método de Acetatos. Todos los espectros obtenidos durante el período de medición continuo de 1000 horas tienen una forma similar al mostrado en la Figura 6.7(a) y constan de dos arcos: uno de alta frecuencia relacionado con el electrolito y otro de baja frecuencia relacionado con el cátodo. Los espectros medidos fueron ajustados con el circuito equivalente de la Figura 6.7(d). La resistencia R1 representa la resistencia óhmica de los contactos eléctricos, la inductancia L1 representa los efectos inductivos de los cables, el subcircuito paralelo formado por la resistencia R2 y el elemento de fase constante CPE2 representan al electrolito, el elemento de Warburg W1 representa la difusión en el material de cátodo y el subcircuito paralelo conformado por la resistencia R4 y el elemento de fase constante CPE4 representa la difusión del oxígeno en fase gaseosa colimitada con adsorción disociativa. En las Figuras 6.7(a), (b) y (c) se puede observar un ejemplo de los ajustes obtenidos.

En la Figura 6.8 se observa la variación porcentual en función del tiempo de las resistencias R2 (correspondiente al electrolito),  $R_w$  (correspondiente a la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material del cátodo) y R4 (relacionada a la difusión de fase gaseosa colimitada con adsorción disociativa en el cátodo). Las barras de error (marcadas con gris en la Figura) representan los valores de resistencia que producen la misma bondad de ajuste ( $\chi^2$ ).

La resistencia R2 aumenta  $\sim 20\%$  en las primeras 700 horas de medición y permanece constante en las 300 horas siguientes (ver Figura 6.8(a)). Es importante notar que no se observaron cambios significativos ni en la capacitancia ni en el coeficiente P del elemento de fase constante CPE2 durante las 1000 horas de medición ( $0,59 \pm 0,04 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  y  $0,91 \pm 0,01$ , respectivamente). Esto sugiere que el aumento de la resistencia R2 sería de carácter puramente óhmico y no se debería con una degradación en la difusión de vacancias dentro del electrolito. Es probable que el subcircuito paralelo R2//CPE2 también esté relacionado al proceso de transferencia de carga entre el colector de corriente de Pt y el cátodo, al que correspondería una capacitancia entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5} \text{ F}/\text{cm}^2$  [11]. En este caso, el aumento observado de la resistencia R2 podría deberse a la degradación de la superficie de contacto entre el colector de Pt y el cátodo, de acuerdo a lo observado por SEM en la Figura 6.2.

En las Figuras 6.8(b) y (c) se observa la variación porcentual en función del tiempo de las resistencias  $R_w$  y R4 relacionadas a la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Cabe notar que los espectros de impedancia medidos en aire correspondientes al cátodo presentan una resistencia muy baja, por lo que es difícil deconvolucionar de manera exacta las dos contribuciones del espectro y por ende las barras de error asociadas son grandes. Sin embargo, se puede observar un claro aumento de la resistencia  $R_w$  de  $\sim 70\%$  en las primeras 700 horas de medición, permaneciendo constante en las 300 siguientes. De acuerdo a lo propuesto en el Capítulo 4, esto indicaría que el aumento de la ASR total catódica estaría relacionado con un aumento de la longitud de difusión de las vacancias de oxígeno dentro del material de cátodo.

La Figura 6.8(c) muestra que la resistencia R4 permanece prácticamente constante dentro de las barras de error. Esta resistencia representa la convolución de dos contribuciones: la difusión del oxígeno en fase gaseosa y la adsorción disociativa. La reconstrucción de parte del cátodo realizada mediante la técnica de 3D FIB-SEM indica que el volumen total de po-



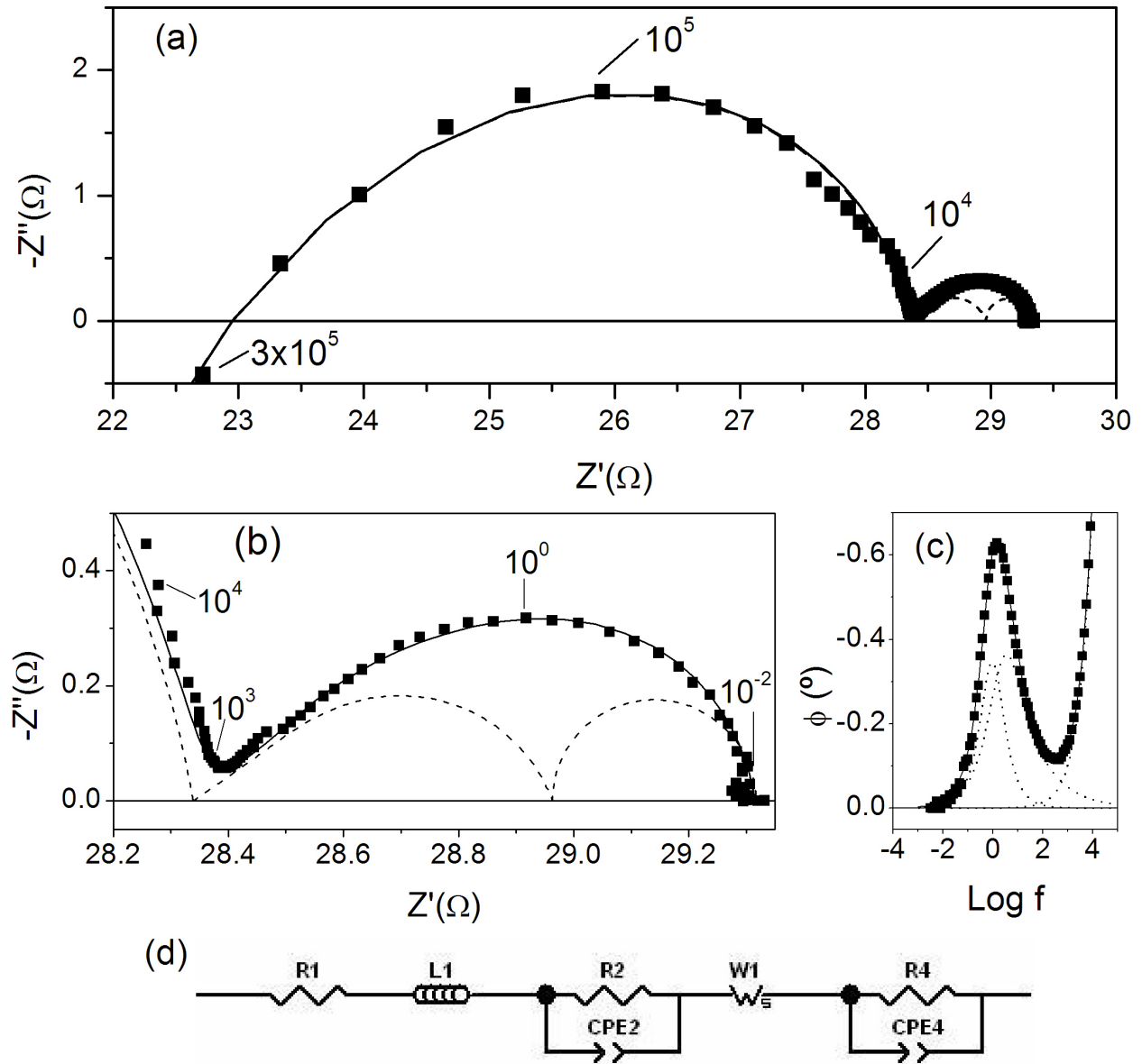


Figura 6.7: Ajuste del espectro de EIE medido en aire luego de 4 horas de medición correspondiente a una celda simétrica de LSCFO/GDC/LSCFO preparada por el método de Acetatos: (a) gráfico de Nyquist del espectro correspondiente al electrolito y al cátodo, (b) Gráfico de Nyquist del espectro correspondiente al cátodo, y (c) gráfico de Bode correspondiente al cátodo(■ : Datos experimentales - (- - -): Contribuciones individuales - (—): Convolución de todas las contribuciones). (d) Circuito equivalente utilizado en los ajustes.

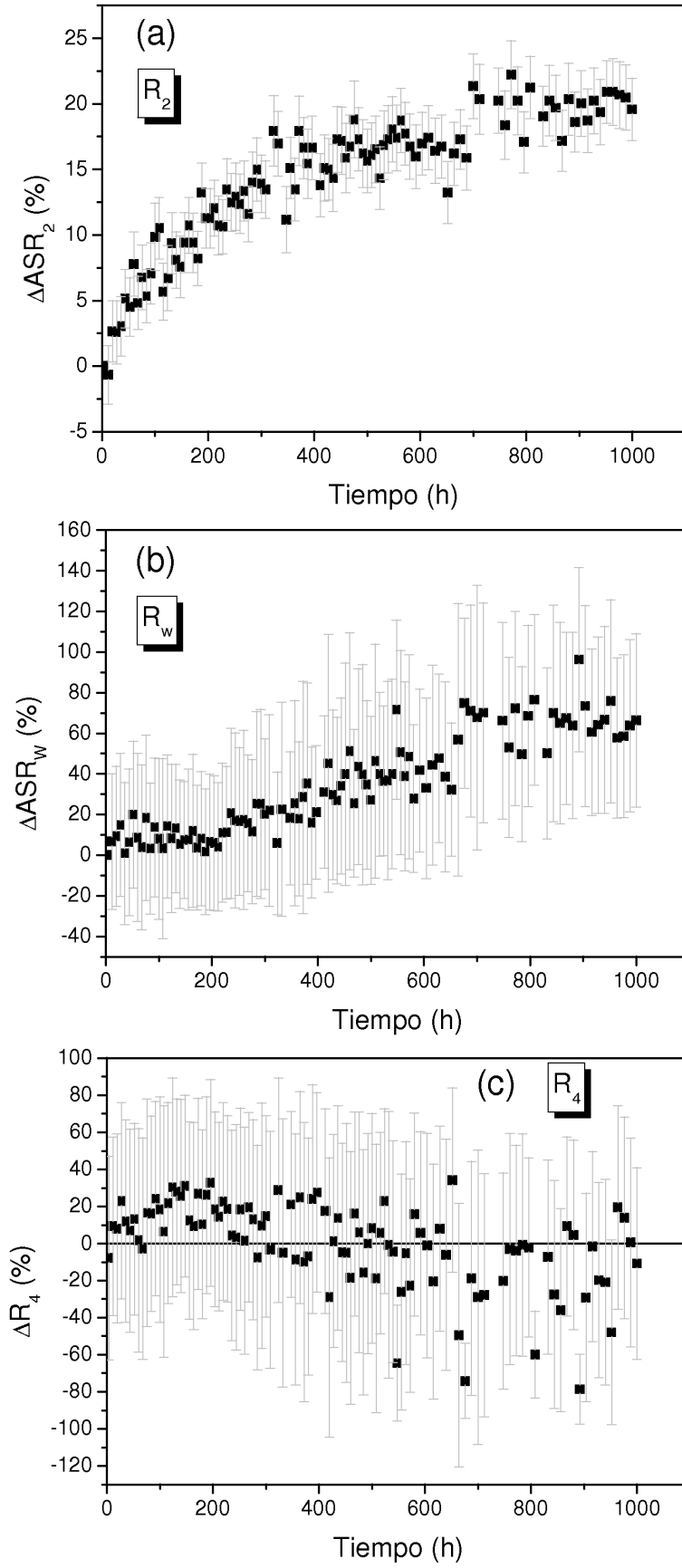


Figura 6.8: Variación porcentual de la resistencias de  $R_2$ ,  $R_w$  y  $R_4$  en función del tiempo durante un período continuo de medición de 1000 hs a  $500^\circ\text{C}$  en aire. Las barras de error representan los valores de resistencia que producen la misma bondad de ajuste ( $\chi^2$ ).

ros prácticamente permanece constante mientras que el área superficial específica del cátodo disminuye  $\sim 15\%$  después de las 1000 horas de medición en aire a  $500^\circ\text{C}$ . Estos resultados sugieren que la contribución correspondiente a la difusión del oxígeno en fase gaseosa debería permanecer constante, mientras que la contribución correspondiente a la adsorción disociativa podría aumentar [65,84] debido la menor cantidad de sitios disponibles para la adsorción del oxígeno. Sin embargo, las barras de error asociadas a la resistencia  $R_4$  no permiten detectar si hay un aumento real de esta resistencia. De todos modos, cabe aclarar que aunque hubiera un aumento de  $R_4$  debido a la disminución del área superficial específica, éste sería mucho menor que el observado para la resistencia de  $R_w$  y las observaciones resumidas en el párrafo anterior serían al menos cualitativamente válidas.

De acuerdo a lo detallado en el Capítulo 4, el aumento de la resistencia  $R_w$  podría estar relacionado con un aumento de la longitud de difusión de la vacancias de oxígeno ocasionado por la formación de fases espurias en la interfase [116] o por la interdifusión de ciertas especies atómicas [121]. En ese sentido, Endler *et al* observaron un aumento de  $\sim 400\%$  en la resistencia de cátodos de LSCFO luego de 700 horas de operación a  $750^\circ\text{C}$  [111,121]. Dichos autores atribuyen este comportamiento a una disminución del contenido de Sr y Co en el cátodo, lo que disminuiría el coeficiente de difusión de las vacancias de oxígeno.

Otra posible causa del aumento de la resistencia de Warburg es la disminución del área de contacto entre el cátodo y el electrolito (ver Tabla 4.1). Esta posibilidad debe considerarse especialmente en las celdas estudiadas en esta tesis, ya que las perovskitas con altos contenidos de Co poseen un coeficiente de dilatación térmica de  $\sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  el cual es mayor que el correspondiente al GDC ( $\sim 12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [5,12]. Por ejemplo, Park *et al* investigaron los mecanismos de degradación de celdas de  $\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3/\text{GDC}/\text{Ni-GDC}$  a  $600^\circ\text{C}$  durante 1000 horas en aire [113]. Los autores detectaron un aumento de la resistencia catódica del  $\sim 25\%$  y lo atribuyen a una disminución del  $\sim 10\%$  del área de contacto entre el cátodo y el electrolito. Esta degradación estaría causada por una diferencia de  $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre los coeficientes de dilatación térmica del cátodo y el electrolito.

Tanto el mecanismo de degradación propuesto por Endler *et al* [111,121] como el propuesto por Park *et al* [113] implicarían un aumento continuo de la resistencia de Warburg con el tiempo. Sin embargo, la comparación de los espectros correspondientes al cátodo y medidos a  $500^\circ\text{C}$  en oxígeno puro antes y después del ciclo de medición de 1000 horas en aire sugiere la aparición de una nueva contribución. La Figura 6.9 muestra los gráficos de Nyquist y Bode de los dos espectros superpuestos. El espectro medido antes tiene un solo arco, el cual pudo ser ajustado con un elemento Warburg de acuerdo a la Tabla 4.2. El espectro medido luego del ciclo de medición de 1000 horas presenta dos contribuciones. La de alta frecuencia pudo ser ajustada con un elemento Warburg y los parámetros obtenidos ( $R_w$ , WT y WP) son similares a los correspondientes al espectro medido antes. La contribución de baja frecuencia pudo ser ajustada con un sub-circuito paralelo  $R//C$  con una capacitancia de  $\sim 16 \text{ F/cm}^2$ . Estos valores de capacitancia indicarían que se trata de un proceso difusivo [11]. El hecho que esta nueva contribución pueda ser observada en el espectro correspondiente a oxígeno puro y a bajas frecuencias, sugeriría que este mecanismo limitante está relacionado con la difusión de vacancias en una fase cuya longitud de difusión sería mayor que la correspondiente a la fase perovskita LSCFO.

Los resultados del párrafo anterior sugieren que la resistencia  $R_w$  en realidad tendría dos componentes, una constante y otra que aumentaría con el tiempo. En base a esto se realizaron intentos de separar estas dos contribuciones ajustando los espectros con un circuito como el de la Figura 6.7 (d) con un sub-circuito paralelo  $R//C$  adicional. Los resultados obtenidos indican que en los espectros de aire es muy difícil separar esta nueva contribución

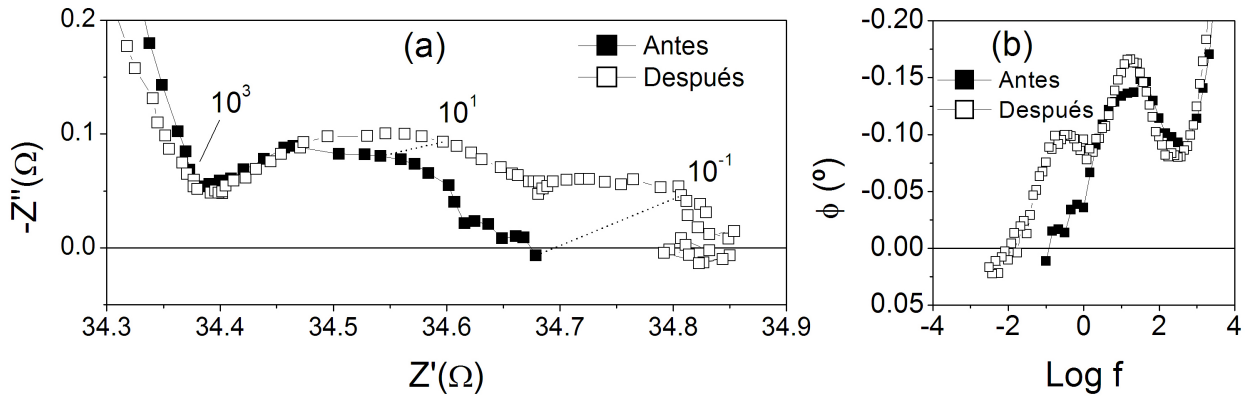


Figura 6.9: Gráficos de (a) Nyquist y (b) Bode de los espectros de EIE medidos a 500°C en oxígeno antes y después de las mediciones en aire durante un período continuo de 1000 hs.

debido su convolución con el elemento de Warburg y el subcircuito paralelo  $R4//CPE4$ .

A pesar de la exhaustiva caracterización microestructural detallada en la sección anterior, no se detectaron cambios que puedan asociarse a la nueva contribución observada ni a los mecanismos de degradación de la resistencia catódica. Por este motivo, la naturaleza de la nueva contribución y el origen de la degradación de la resistencia catódica quedan fuera del alcance de esta tesis. Sin embargo, es importante notar que para lograr ese objetivo se deberían combinar las mediciones de impedancia en función del tiempo con mediciones de impedancia en función de la presión parcial de oxígeno. También se debería realizar una caracterización microestructural que incluya cortes de FIB provenientes de distintas zonas de una misma muestra. Además y con el fin de evitar inhomogeneidades entre muestras similares derivadas del proceso de preparación, se debería estudiar la misma muestra antes y después de un tratamiento térmico a la misma temperatura y durante el mismo lapso de tiempo de las mediciones de impedancia. Asimismo, dado que las mediciones en aire detalladas en este Capítulo se realizaron bombeando aire del ambiente sin ningún tratamiento de filtrado o de secado previo, se debería investigar la influencia de la humedad y las posibles impurezas presentes en el aire sobre la resistencia catódica. En ese sentido, Hagen *et al* [112,114] detectaron la segregación de impurezas no identificadas en la interfase cátodo/electrolito de celdas de LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ. Según estos autores, la humedad del aire con que se alimenta al cátodo favorece la concentración de estas impurezas en la interfase cátodo/electrolito, degradando el rendimiento de la celda.

A pesar de que la degradación observada en la resistencia total catódica es de  $\sim 25\%$  en las primeras 700 horas de medición, el valor final de la misma permanece constante durante las 300 horas siguientes. Más aún, dicho valor es tan bueno como el del mejor cátodo reportado para IT-SOFC como es el BSCFO [1]. Estos resultados son muy promisorios para la aplicación práctica de los cátodos nanoestructurados de LSCFO preparados por el método de Acetatos y estudiados durante el transcurso de esta tesis. Por este motivo, en la siguiente sección se evaluará el estado del arte de las IT-SOFC y la posible aplicación práctica de estos cátodos.

## 6.2. Aplicabilidad práctica de cátodos nanoestructurados

### 6.2.1. El estado del arte de las celdas de combustible de óxido sólido

El mercado de las celdas de combustible es incipiente pero se encuentra en constante crecimiento. Según *Fuel Cells Today*, en el año 2009 se vendieron unas 24.000 celdas de combustibles, representando un incremento del 41 % en ventas respecto del año 2008 [122]. Lo anterior es particularmente cierto para las celdas de combustibles de óxido sólido ya que entre los años 2008 y 2009 se instalaron en distintas partes del mundo sistemas SOFC capaces de generar en total un poco más de 1 MW de potencia eléctrica; mientras que en el año 2010 solamente, se instalaron sistemas SOFC con una capacidad de generación total de 3.4 MW [123]. La exitosa incursión de las celdas de combustible de óxido sólido ocurrida en el año 2010 fue lidera por dos compañías: la estadounidense *Bloom Energy* y la australiana *Ceramic Fuel Cells Limited (CFCL)*.

Tras ocho años de desarrollo, la empresa *Bloom Energy* lanzó públicamente al mercado el servidor de energía *ES-5000*, también conocido como "*the Bloom Box*" [124, 125]. Este sistema puede entregar 100 kW de potencia eléctrica con una tensión alterna trifásica de 480 V y una frecuencia de 60 Hz. La energía eléctrica (en corriente continua) es generada por celdas de combustible de óxido sólido alimentadas por gas natural o biogás. El sistema completo cuesta entre 700.000 y 800.000 dólares, pesa 10 toneladas y mide 5,70 m x 2,1 m x 2 m. Este producto tuvo muy buena aceptación en el mercado estadounidense y, en especial, en el estado de California donde la compañía opera principalmente. Este año se vendieron 34 unidades a empresas líderes como *Coca Cola*, *Walmart*, *FedEx* y *eBay* a un promedio de 5 unidades por cliente. Los beneficios que ofrece este sistema incluyen la disminución del costo de generación de energía debido a su alta eficiencia eléctrica ( $> 50\%$ ), alta disponibilidad de generación y disminución de la emisión de  $\text{CO}_2$  debido a la posibilidad de secuestrar fácilmente el mismo.

*Ceramic Fuel Cells Limited (CFCL)*, en cambio, está enfocada al mercado residencial y de pequeños edificios [126]. Su sistema *BlueGen* de 1,5 kW puede conectarse a la red para importar o exportar energía de acuerdo a la demanda. Este año CFCL instaló más de 20 unidades de demostración, principalmente en Australia, Alemania y Japón, en zonas residenciales, en centros de investigación, en universidades y en plantas de generación de gas.

Hay por lo menos 18 empresas en todo el mundo que desarrollan celdas de combustible de óxido sólido [127]. La mitad de ellas se encuentran en Estados Unidos, y la otra mitad en Japón, Australia, Alemania, Canadá, Suiza y Finlandia. El rango de aplicaciones de sus productos es amplio: desde los sistemas portátiles de 10 y 100 W de *Fraunhofer IKTS* hasta los servidores de 100 kW de *Bloom Energy*. Sin embargo, *Bloom Energy* es la única que ofrece un producto comercial; el resto se encuentra en la etapa de desarrollo o de demostración.

La Tabla 6.2 resume los parámetros de las celdas y de los *stacks* (arreglos de celdas) desarrollados por algunas compañías fabricantes de SOFC [128–132]. En general, el combustible utilizado para las pruebas de rendimiento de las celdas es una mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  con un 3 % de agua y el oxidante es aire. Los valores de corriente generados por cada celda están entre  $\sim 220$  y  $\sim 600$  mA/cm<sup>2</sup> obteniéndose potencias de entre  $\sim 150$  y 450 mW/cm<sup>2</sup> para temperaturas de operación entre 750 y 850 °C. Una práctica común es formar *stacks* de algunas decenas de celdas (cuadradas o rectangulares de entre 5 y 25 cm de lado) conectadas en serie y en paralelo para obtener la tensión y la corriente de salida deseada.

Compañía	Celda				Stack		
	Potencia (mW/cm <sup>2</sup> )	Corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Combustible	Área electrodo (cm <sup>2</sup> )	N° Celdas	Potencia (kW)
Ceramatec (EEUU)	143	220	800	H <sub>2</sub>	25	4	*
Delphi (EEUU)	450	~ 550	*	48.5% H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	*	40	7.5
Versa Power Systems (Canadá)	~ 430	500	750	H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	550	120	20
Acumentrics (EEUU)	420	~ 600	800	*	*	20 tubos	1.25
Eneramic (Fraunhofer IKTS, Alemania)	*	300	852	48% H <sub>2</sub> , 48% N <sub>2</sub> , 4% H <sub>2</sub> O	*	40	0.14

\* No reportado.

Tabla 6.2: Resumen de las características de las celdas y los stacks desarrollados por algunas compañías fabricantes de celdas de combustible de óxido sólido [128–132].

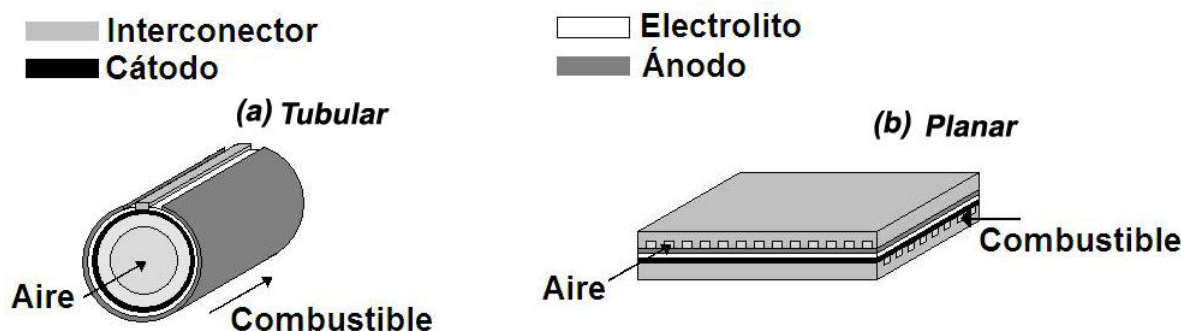


Figura 6.10: Diseños de SOFC más usados: (a) Tubular y (b) Planar [2, 7, 9].

Existen distintos diseños de celdas de combustible de óxido sólido aunque los más comunes son el tubular y el planar [2, 7, 9].

Dentro de los diseños tubulares, el más desarrollado es el de *Siemens-Westinghouse* [2, 7, 9] (ver Figura 6.10(a)). Este diseño es adecuado para operar a altas temperaturas ( $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), no requiere sellado y minimiza el problema de rotura causada por estrés térmico. Sin embargo, estas celdas con diseño tubular presentan un mayor costo de fabricación, y menor rendimiento y densidad de potencia respecto a las celdas planares. El aire es alimentado a través de un tubo poroso ubicado en el interior de la celda, lo que limita la potencia generada por la misma; mientras que la circulación de corriente en el plano de los electrodos aumenta las pérdidas resistivas, disminuyendo el rendimiento de la celda. Otras compañías que aplican el diseño tubular son *Acumentrics* [131] y *Mitsubishi Heavy Industries* [133].

En el diseño planar (ver Figura 6.10(b)), los componentes (cátodo, ánodo, electrolito e interconectores) tienen forma de placas rectangulares o circulares [2, 7]. En los *stacks*, los conectores tienen canales en ambas caras para permitir el paso del aire en una cara y del combustible en la otra, a la vez que conecta eléctricamente dos celdas adyacentes. Este diseño es más sencillo de construir y ofrece mayor rendimiento y mayor densidad de potencia que el diseño tubular, por lo que es el utilizado por la mayoría de las compañías fabricantes de SOFCs [2, 124, 126, 129, 130, 134]. La principal desventaja de este diseño es que es necesario sellar los costados de la celda para evitar pérdidas de gases. Esto es particularmente difícil de conseguir ya que los sellos deben ser térmica y químicamente compatibles con los demás componentes de la celda y deben trabajar a altas temperaturas. Los sellos más utilizados son de vidrio o mica [129, 134].

En las últimas décadas, se redujo la temperatura de operación de las SOFCs de diseño planar de  $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  al rango  $750 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con el fin de reemplazar los costosos interconectores de  $\text{LaCrO}_3$  por conectores metálicos. Esta mejora fue debida principalmente al desarrollo de nuevos materiales de electrolito y nuevos métodos de fabricación [2, 8, 9].

Hasta hace una o dos décadas atrás, las celdas de combustible de óxido sólido eran fabricadas con electrolitos gruesos ( $100\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$  de espesor) de  $(\text{ZrO})_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  (YSZ), los cuales servían de soporte a los demás componentes de la celda. Para facilitar la conducción de los iones de oxígeno y mantener la ASR del electrolito en valores razonables estas celdas deben operar en el rango de temperatura  $800 - 1000^{\circ}\text{C}$  [7, 9]. Esto último se hace evidente en la Figura 6.11 donde se grafica la conductividad específica ( $\sigma$ ) en función de la inversa de la temperatura para electrolitos de  $(\text{ZrO})_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$  (YSZ) y  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (GDC). Si se adopta como máxima ASR del electrolito un valor de  $\sim 0,15\text{ }\Omega\text{ cm}^2$  (ver análisis detallado en la sección 1.4), un electrolito de YSZ de  $\sim 150\text{ }\mu\text{m}$  de espesor debe tener una conductividad

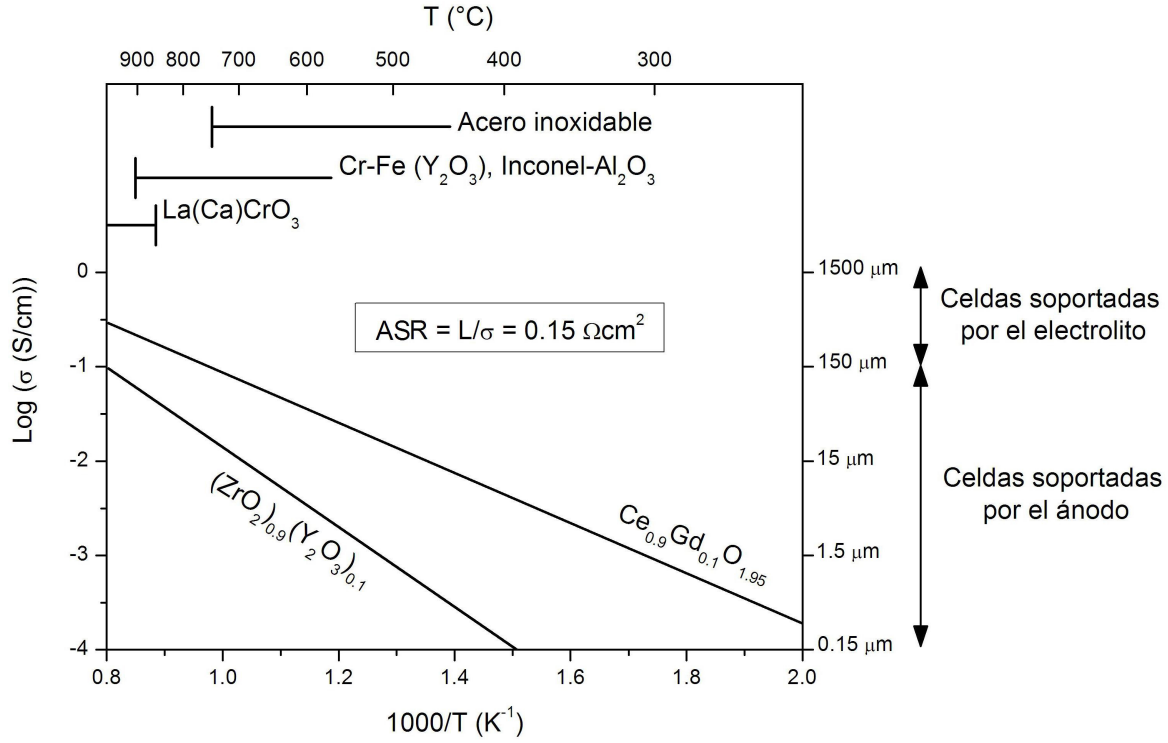


Figura 6.11: Conductividad específica en función de la inversa de la temperatura para electrolitos de  $(\text{ZrO})_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$  (YSZ) y  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC). El eje de la derecha indica el espesor necesario para obtener una resistencia de área específica de  $0.15 \Omega\text{cm}^2$ .

iónica<sup>1</sup> mínima de  $\sim 10^{-1} \text{ S/cm}$  y debe operar a una temperatura mayor a  $980^\circ\text{C}$ .

A principios de la década del '90, se propuso reducir el espesor del electrolito como medio para disminuir la temperatura de operación de la celda [2, 8]. Por ejemplo, un electrolito de YSZ de  $\sim 15 \mu\text{m}$  de espesor operando a  $700^\circ\text{C}$  tiene una conductividad iónica de  $\sim 10^{-2} \text{ S/cm}$  y una ASR de  $0.15 \Omega \text{ cm}^2$  [9]. A estas temperaturas los elevados valores de ASR correspondientes a los cátodos convencionales de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  limitan el rendimiento de la celda, por lo que este material fue reemplazado por conductores mixtos de los sistemas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSCO) y  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCFO). Sin embargo, estos materiales reaccionan con el electrolito de YSZ produciendo  $\text{SrZrO}_3$  [135]. Por este motivo, se utiliza una intercapa de GDC entre el cátodo de LSCO o LSCFO y el electrolito de YSZ.

Los electrolitos de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  son buenos candidatos para reemplazar a los de YSZ debido a la mayor conductividad iónica del GDC (ver Figura 6.11). Sin embargo, a temperaturas mayores a  $600^\circ\text{C}$  y bajo atmósferas reductoras como las presentes en el lado del ánodo, los iones  $\text{Ce}^{+4}$  se reducen a  $\text{Ce}^{+3}$  aumentando la conductividad eléctrica del electrolito. Este fenómeno produce el cortocircuito de la celda, degradando severamente su rendimiento y comprometiendo su aplicación práctica [2, 9, 136].

En la última década, varias compañías desarrollaron celdas con cátodos de LSCO o LSCFO, electrolito de YSZ (con la correspondiente intercapa de GDC) y ánodo de Ni-YSZ [2, 129, 134, 137], el cual actúa como soporte de los otros componentes de la celda. Estas celdas operan a temperaturas entre  $750^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$ , lo que permite el uso de interconectores de acero inoxidable ferrítico. Sin embargo, aún en este rango de temperatura, estos interconectores presentan baja resistencia al *creep* y alta tasa de oxidación. Además,

<sup>1</sup>Para los electrolitos, los valores de ASR se estiman de acuerdo a la siguiente ecuación:  $\text{ASR} = L/\sigma$ ; donde  $L$  es el espesor y  $\sigma$  es la conductividad iónica.



estos interconectores contienen cantidades considerables de cromo para aumentar la resistencia a la oxidación, lo que produce la contaminación del cátodo y la degradación del rendimiento de la celda. Algunas propuestas para reducir estos problemas incluyen el desarrollo de nuevos aceros ferríticos que cumplan los requisitos de operación específicos de las SOFCs [137, 138] o el recubrimiento de los interconectores con películas protectoras de spinelas  $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$  [137, 139].

En la actualidad, los mayores esfuerzos de las compañías que desarrollan SOFCs están enfocados en disminuir el costo de fabricación, minimizar la degradación y aumentar la robustez de celdas y *stacks* [110, 129–131, 140]. En particular, las tasas de degradación reportadas para los *stacks* se encuentran entre 0,4 y 3 % /1000 horas de operación [2, 129–131], lo que es superior al valor deseable (0,1 %/1000 horas de operación [2]).

### 6.2.2. Estimación del rendimiento potencial de celdas con cátodos nanoestructurados para IT-SOFC

Ya se demostró que los cátodos nanoestructurados preparados a partir del método de Acetatos presentan valores de resistencia de área específica que son similares a los correspondientes al mejor cátodo reportado para IT-SOFC (BSCFO) [1], aún después de un período continuo de operación de 1000 hs a 500°C en aire. Estos resultados son muy promisorios para la aplicación de cátodos nanoestructurados al desarrollo de IT-SOFC, por lo que es necesario evaluar su aplicabilidad comercial comparando los resultados obtenidos con los desarrollos actuales. Por tratarse de información sensible, las compañías productoras de celdas de combustible no revelan los valores de ASR de cada componente de la celda por separado, aunque si revelan los parámetros de operación de la celda completa como se muestra en la Tabla 6.2. La caracterización de los cátodos desarrollados en una celda completa (esto es cátodo/electrolito/ánodo) está fuera del alcance de esta tesis. Sin embargo, es posible estimar los parámetros de operación de una celda construida con un cátodo nanoestructurado preparado por el método de Acetatos.

A los fines del cálculo se considerarán los siguientes parámetros:

- ASR del cátodo:  $\sim 0,5 \Omega\text{cm}^2$ . Este valor corresponde al registrado durante las últimas 300 horas de medición (ver Figura 6.6).
- ASR del electrolito:  $\sim 0,15 \Omega\text{cm}^2$ . Este valor corresponde a un electrolito de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  de 15  $\mu\text{m}$  de espesor a 500 °C (ver Figura 6.11). Además, este valor está en concordancia con el registrado durante las últimas 300 horas de medición (ver Figura 6.8) pero normalizado al espesor de 15  $\mu\text{m}$ .
- ASR del ánodo:  $\sim 0,4 \Omega\text{cm}^2$ . Este valor corresponde a un ánodo de  $\text{Ni-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  a 500 °C bajo atmósfera de  $\text{H}_2$  (3 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) y fue determinado mediante la técnica de EIE a circuito abierto [141].
- Combustible:  $\text{H}_2$  (3 %  $\text{H}_2\text{O}$ )
- Oxidante: Aire
- Temperatura de operación: 500 °C
- Densidad de corriente: 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$

- Voltaje a circuito abierto: 1 V. El valor teórico para las reacciones de reducción y oxidación consideradas es de 1,1 V, pero la conductividad eléctrica del electrolito de GDC a 500 °C reduce este valor a 1 V.
- Potencia de salida del *stack* de celdas  $P_S$ : 1 kW

El voltaje de salida de la celda puede estimarse como:

$$E = E_0 - I(ASR_{\text{cátodo}} + ASR_{\text{electrolito}} + ASR_{\text{ánodo}}) \quad (6.1)$$

$$E = 1V - 0,5A/cm^2(1,05\Omega cm^2) \quad (6.2)$$

$$E = 0,475V \quad (6.3)$$

La potencia de salida estimada por cada celda es:

$$P = E \times I \quad (6.4)$$

$$P = 0,475V \times 0,5A/cm^2 = 237,5mW/cm^2 \quad (6.5)$$

Suponiendo un área efectiva de los electrodos  $A = 100 \text{ cm}^2$ , lo que es factible de conseguir con equipos de *Spin Coating* convencionales, el número de celdas necesario para cada *stack* es:

$$N = P_S / (P \times A) \quad (6.6)$$

$$N = 1000 \text{ W} / (0,238W/cm^2 \times 100cm^2) \sim 42 \text{ celdas} \quad (6.7)$$

El valor de potencia por celda es un poco más de la mitad de los reportados para celdas comerciales (ver Tabla 6.2), pero con la ventaja de tener una temperatura de operación al menos 250 °C menor. Además, el valor de potencia por celda sería el doble de los reportados para celdas basadas en electrolito de GDC ensayadas a 500 °C [136, 141].

Los parámetros de operación determinados en esta sección son una estimación grosera del posible rendimiento de celdas construidas con cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos. Para una correcta evaluación del rendimiento de estos cátodos en condiciones reales de operación, es necesario la fabricación de una celda completa incluyendo sellos e interconectores y el estudio de los mecanismos de degradación durante períodos de operación prolongados en esta configuración.

De todas maneras, los resultados obtenidos en esta sección, aunque estimativos, son muy promisorios para la aplicación de cátodos nanoestructurados en una celda comercial. Más aún, la disminución de la temperatura de operación en más de 250 °C contribuiría a la mitigación de algunos de los problemas actuales de las celdas comerciales como el envenenamiento con Cr, el estrés térmico y los altos costos de fabricación [2, 110].

### 6.3. Conclusiones

En este Capítulo se estudió la evolución de la resistencia de área específica correspondiente un cátodo nanoestructurado preparado a partir del método de Acetatos durante un período continuo de medición de 1000 hs a 500 °C. Se observó que la ASR total catódica aumenta  $\sim 25\%$  en las primeras 700 horas de operación y permanece constante en las 300 siguientes.

El análisis de las resistencias correspondientes a los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno indica que el aumento de la resistencia total catódica se debe a la aparición de una nueva contribución, la cual estaría relacionada a un proceso difusivo. A pesar de la exhaustiva caracterización microestructural del cátodo y de la interfase cátodo/electrolito realizada con diversas técnicas (difracción de RX, SEM, HRTEM, TEM-EDS, 3D FIB-SEM), no se observaron cambios nano/microestructurales que puedan asociarse a esta nueva contribución observada ni a los mecanismos de degradación de la resistencia catódica.

Luego de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 horas, los únicos cambios microestructurales detectados fueron una disminución del área superficial específica del cátodo de  $\sim 15\%$  y un aumento en el tamaño de las grietas superficiales del cátodo. La disminución del área superficial habría sido generada por un efecto de sinterizado (*coarsening*) y podría producir un aumento de la resistencia relacionada a la adsorción disociativa debido la menor cantidad de sitios disponibles para la adsorción del oxígeno [65,84]. El aumento del tamaño de las grietas superficiales del cátodo sería responsable de la degradación de la superficie de contacto entre el colector de Pt y el cátodo, produciendo a su vez el aumento observado de la resistencia R2. Por otro lado, es importante notar que no se observaron cambios en el tamaño de cristalita ni en la nanoestructura del cátodo después de la medición de impedancia a 500°C en aire por un período continuo de 1000 horas.

Aunque la degradación de la ASR total catódica observada se encuentra fuera de los valores límites deseados, su valor final es tan bueno como el correspondiente al mejor cátodo reportado para IT-SOFC (BSCFO) [1].

El valor de potencia por celda estimado ( $\sim 240 \text{ mW/cm}^2$ ) es un poco más de la mitad que los reportados para celdas comerciales, pero con la ventaja que la temperatura de operación es al menos 250 °C menor. Además, el valor de potencia por celda sería el doble de los reportados para celdas basadas en electrolito de GDC ensayadas a 500 °C [136,141]. Estos resultados son muy promisorios para la aplicación de estos cátodos en una celda comercial. La disminución de la temperatura de operación en más de 250 °C minimizaría el envenenamiento con Cr y el estrés térmico, los cuales son un problema de las celdas comerciales actuales. Además, las bajas temperaturas permitirían el uso de electrolitos de GDC, simplificando el proceso de fabricación de las celdas y disminuyendo su costo [2,110].



## Capítulo 7

# Conclusiones generales y perspectivas futuras

### 7.1. Discusión final y conclusiones generales

En esta tesis se estudió el rol de la nano/microestructura en el rendimiento electroquímico de cátodos nanoestructurados de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia.

A tal fin, se investigaron tres métodos para la preparación de polvos de LSCFO: *Spray Pyrolysis*, HMTA y Acetatos. Con todos estos métodos se obtuvieron polvos compuestos de partículas policristalinas submicrométricas con tamaños de cristalita entre 20 y 40 nm, los cuales son menores a los usualmente reportados para polvos obtenidos con el método de nitratos-citratos (66-88 nm) [30, 66, 67].

Los polvos obtenidos por el método de *Spray Pyrolysis* se componen de partículas esféricas con una superficie altamente porosa e irregular. Esta última característica les confiere un área superficial similar a la correspondiente a los polvos preparados por métodos químicos (HMTA y Acetatos), a pesar del mayor tamaño de partícula de los polvos obtenidos por *Spray Pyrolysis*.

El método de HMTA [35] fue desarrollado durante el transcurso de esta tesis en base a dos rutas químicas previamente conocidas: la de Acetatos [34] y la desarrollada por Gaudon *et al* [31–33] para la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . La diferencia del método de HMTA con el método de Acetatos es la incorporación a la solución de hexametilentetramina (HMTA) y acetil acetona, los cuales actúan como precursor polimérico y agente quelante, respectivamente; mientras que la principal diferencia con el método desarrollado por Gaudon *et al* es la utilización de óxido de lantano y carbonato de estroncio como precursores en lugar de los correspondientes nitratos. El método de HMTA permitió obtener polvos de  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  con partículas más pequeñas, de forma más regular, con una distribución de tamaños más homogénea y con mayor área superficial que las correspondientes a los polvos obtenidos con el método de Acetatos. El seguimiento del proceso de formación de la fase LSCFO, realizado *in-situ* mediante la técnica de difracción de RX en una cámara de alta temperatura, indica que la mínima temperatura necesaria para la formación de dicha fase en los polvos preparados por el método de HMTA es de 800 °C. Esta temperatura es al menos 100 °C menor que la correspondiente a los polvos preparados por Acetatos y a las reportadas por algunos autores para el método de nitratos-citratos [30, 66, 67].

En los polvos preparados por HMTA y Acetatos se observó la formación parcial de la fase con ordenamiento de vacancias de oxígeno llamada brownmillerita ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  -

grupo espacial  $Icmm$ ), luego de un tratamiento térmico en atmósfera reductora. La transformación fue observada solamente en parte de la muestra mientras que el resto conserva la fase perovskita original  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (grupo espacial  $R-3c$ ), coexistiendo ambas fases dentro de un mismo grano. El proceso de formación de la fase brownmillerita involucraría otras fases con ordenamiento de vacancias y con contenidos de oxígeno intermedios ( $La_{1.6}Sr_{2.4}Co_{3.2}Fe_{0.8}O_{11}$  y  $La_{3.2}Sr_{4.8}Co_{6.4}Fe_{1.6}O_{23}$ ). Asimismo, se demostró que la transformación puede ser revertida con un tratamiento térmico en atmósferas oxidantes ( $O_2$  o 20 %  $O_2$ /80 %  $N_2$ ). Esta es la primera vez que se reporta la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno para el compuesto  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ . Esta transformación no fue observada en polvos de la misma composición sintetizados por Grunbaum *et al* [22, 23] mediante la ruta de Acetatos a 1270 °C en el rango de temperatura entre 20 °C y 900 °C para presiones parciales de oxígeno tales que  $-5 \leq \text{Log } pO_2 \leq 0$ . Tampoco fue observada en los polvos preparados por *Spray Pyrolysis* durante el transcurso de esta tesis. Todo esto indica que las características microestructurales (efectos de tamaño y posiblemente tensiones) particulares de los polvos nanoestructurados de  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  preparados por Acetatos y HMTA, serían las responsables de los cambios estructurales observados al someter estos polvos a tratamientos térmicos reductores.

Con el fin de estudiar las propiedades electroquímicas de cátodos nanoestructurados de  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ , se fabricaron celdas simétricas de LSCFO/GDC/LSCFO a partir de los polvos sintetizados por *Spray Pyrolysis*, HMTA y Acetatos. Se observó que la nano/microestructura y la morfología de los cátodos obtenidos depende fuertemente de las características de los polvos de partida, las cuales dependen a su vez del método de preparación. De igual manera, se demostró que los valores de resistencia de área específica (ASR) de cátodos para IT-SOFCs dependen fuertemente de sus características microestructurales y morfológicas y que éstos pueden cambiar en más de dos órdenes de magnitud para idéntica composición.

La técnica *Spray Pyrolysis* permitió obtener cátodos que presentan valores de ASR más bajos que otros reportados para cátodos con menor tamaño de partícula y composición similar [15, 30, 68, 71]. Además, los cátodos preparados por *Spray Pyrolysis* presentan valores de ASR que son casi dos órdenes de magnitud menores que los reportados por Grunbaum *et al* [23] para un cátodo de idéntica composición y tamaño de partícula similar, pero preparado a partir de polvos sintetizados por Acetatos, depositado por aerografía y tratado térmicamente a 1000 °C. La mejor actividad catalítica de los cátodos preparados por *Spray Pyrolysis* respecto del reportado por Grunbaum podría deberse a su óptima morfología, la cual se compone de esferas con una superficie altamente porosa e irregular ofreciendo mayor cantidad de sitios para la reacción de reducción de oxígeno.

Los valores de ASR de los cátodos preparados por Acetatos y HMTA son menores que los correspondientes al cátodo preparado a partir de los polvos sintetizados por *Spray Pyrolysis*. Inclusive, entre 400 y 500 °C estos valores son más bajos que los reportados para un cátodo de  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  con una microestructura de alto rendimiento compuesta de columnas y nanoporos verticalmente alineados [24] y aún menores que los correspondientes al mejor cátodo conocido para IT-SOFC como es el  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  [1]. En particular, el método de HMTA desarrollado durante el transcurso de esta tesis permitió fabricar cátodos con valores de ASR tan bajos como  $0.05 \Omega\text{cm}^2$  a una temperatura de 600°C y  $0.18 \Omega\text{cm}^2$  a apenas 550°C, lo que se encuentra muy cercano al valor de  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  propuesto por Skinner [5] como meta para los cátodos de IT-SOFC.

El estudio realizado mediante la técnica de espectroscopía de impedancia en función de la temperatura (en el rango 400-600 °C) y presión parcial de oxígeno ( $0 \leq \text{Log } pO_2 \leq -3$ ) per-

mitió identificar los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno en cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA. En el modelo propuesto, las etapas limitantes de la ORR son la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material de cátodo (representada por un elemento Warburg) y la difusión en fase gaseosa pura a altas temperaturas y colimitada con adsorción disociativa a bajas temperaturas (representada por un subcircuito paralelo R//CPE). Un modelo similar de la ORR fue propuesto por Grunbaum *et al* para cátodos de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por Acetatos a 1000 °C [23, 79].

Por otro lado, la posible formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno en los cátodos preparados por Acetatos y HMTA al disminuir la  $\text{pO}_2$ , aumentaría la longitud de difusión de dichas vacancias dentro del material de cátodo [90]. Esto explica el aumento inesperado de la resistencia de Warburg al disminuir la presión parcial de oxígeno y también contribuye a la validación del modelo propuesto que establece que una de las etapas limitantes es la difusión de vacancias de oxígeno en el interior (*bulk*) del cátodo.

La ausencia de adsorción disociativa como etapa limitante a 600 °C en el caso del cátodo preparado por Acetatos y a partir de los 500 °C en el caso del cátodo preparado por HMTA indica que estos cátodos poseen un alta área superficial en comparación a cátodos reportados por otros autores, donde la ORR aún se encuentra limitada por adsorción disociativa a esas temperaturas [77], [66], [23], [79], [24].

La comparación realizada con un cátodo de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  también preparado por Acetatos pero a una mayor temperatura (900 °C vs 1000 °C) [23, 79] indica que el origen de la baja ASR observada en los cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA desarrollados durante el transcurso de esta tesis, radica en la notoria reducción de la resistencia de Warburg. Dicha reducción se debería a una mejora en la difusión de vacancias de oxígeno causada por la presencia de nanocristales en el material de cátodo. A pesar que otros autores ya reportaron la presencia de este tipo de nanoestructura para materiales usados en electrolitos (por ej.  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  [72, 73]), esta es la primera vez que se observa una nanoestructura de este tipo en cátodos de celdas de combustible de óxido sólido y que se la relaciona con un alto rendimiento catódico.

Cabe aclarar que aunque se observó la presencia de átomos de Ce en un cátodo de LSCFO preparado por Acetatos, no se pudo identificar dónde se encuentra el mismo (por ej. dentro de la estructura del LSCFO o junto con el Gd formando GDC), por lo que no es posible establecer hasta que punto su presencia modifica las propiedades electroquímicas del cátodo. Sin embargo, en caso que este se encuentre como parte del GDC, las pequeñas cantidades detectadas no afectarían los valores de ASR del cátodo [15].

Para la presión parcial de oxígeno correspondiente a aire ( $\text{Log pO}_2 \sim -0.67$ ) y a bajas temperaturas ( $< 600$  °C) la resistencia total catódica se encuentra dominada por la resistencia de Warburg; mientras que en la misma atmósfera pero a altas temperaturas ( $> 600$  °C) se encuentra dominada por la resistencia relacionada a la difusión en fase gaseosa. Dado que estas resistencias tienen distinta dependencia con la temperatura, el peso relativo de cada una en los distintos rangos de temperatura produce un cambio de pendiente en el gráfico de Arrhenius de la ASR. Esto indica, además, que si se quiere disminuir aún más la ASR de los cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA, se debe reducir la resistencia de Warburg para operar a bajas temperaturas y la resistencia relacionada con la difusión en fase gaseosa si se opera a altas temperaturas.

Con el fin de evaluar la potencial aplicación práctica de los cátodos nanoestructurados se investigó la evolución de la ASR de una celda de LSCFO/GDC/LSCFO preparada por Acetatos mediante mediciones de espectroscopía de impedancia compleja realizadas *in-situ* a 500 °C en aire por un período continuo de 1000 horas. La ASR catódica total

aumentó  $\sim 25\%$  en las primeras 700 horas de operación; manteniéndose constante en las 300 horas siguientes. Aunque la degradación de la ASR observada se encuentra fuera de los valores límites deseados, su valor final es tan bueno como el correspondiente al mejor cátodo reportado para IT-SOFC ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) [1].

El aumento de la ASR catódica total está relacionado a la aparición de un mecanismo limitante adicional de la ORR que no pudo ser identificado. Esta nueva contribución sería de carácter difusivo y, posiblemente, estaría relacionada a la formación de una fase con una longitud de difusión de vacancias de oxígeno mayor a la de la fase LSCFO.

Luego del período continuo de medición de 1000 horas se observó un aumento en el tamaño de las grietas superficiales del cátodo, lo que deterioraría el contacto eléctrico entre el colector de corriente y el cátodo. Además, mediante la técnica de 3D FIB-SEM se detectó una disminución del 15% en el área superficial específica del cátodo, la cual habría sido generada por un efecto de sinterizado (*coarsening*) y podría ocasionar un aumento de la resistencia relacionada a la adsorción disociativa debido a la menor cantidad de sitios disponibles para la adsorción del oxígeno [65, 84].

Es importante notar que no se observó aumento del tamaño de cristalita estimado a partir de datos de difracción de RX ni tampoco se detectaron cambios en la nanoestructura del cátodo aún después del ciclo de medición efectuado en aire a 500 °C durante un período continuo de 1000 horas. Todo lo anterior indica que el aumento de la ASR catódica registrado no está relacionado con un deterioro de la nanoestructura del cátodo.

El valor de potencia por celda estimado ( $\sim 240 \text{ mW/cm}^2$ ) es un poco más de la mitad que los reportados para celdas comerciales, pero con la ventaja que la temperatura de operación es al menos 250 °C menor. Además, el valor de potencia por celda sería el doble de los reportados para celdas basadas también en electrolito de GDC ensayadas a 500 °C [136, 141].

Todos estos resultados son muy promisorios para la aplicación de cátodos nanoestructurados en una IT-SOFC comercial. La disminución de la temperatura de operación hasta los 500 °C contribuiría a la mitigación de algunos de los mecanismos de degradación de las celdas comerciales como el envenenamiento con Cr y el estrés térmico [2, 110]. Además, esta temperatura permitiría el uso de un electrolito de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ . De esta manera, se evitaría la intercapa entre el cátodo y el electrolito necesaria para los electrolitos de YSZ empleados en la actualidad, facilitando el proceso de fabricación de las celdas y reduciendo su costo.

## 7.2. Perspectivas futuras

El trabajo desarrollado en esta tesis no sólo permitió obtener cátodos para IT-SOFC con un alta actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno, sino también establecer una metodología de trabajo que permite relacionar las características nano/microestructurales de los cátodos y de los polvos de partida utilizados para su fabricación con las propiedades electroquímicas de los cátodos. Además, a partir de los resultados obtenidos se abren nuevas líneas de investigación: una relacionada con la preparación y caracterización de cátodos nanoestructurados para su utilización en IT-SOFC, y la otra relacionada con los mecanismos de degradación de estos cátodos.

En particular, los cátodos preparados a partir de polvos nanoestructurados sintetizados por los métodos químicos de Acetatos y HMTA presentan un alto rendimiento electroquímico, en especial en el rango de temperaturas 400 - 500 °C. Este alto rendimiento se debe principalmente a la presencia de nanocristales de unos pocos nanómetros de extensión. Dado que hasta el momento este tipo de nanoestructuras no ha sido reportado en la literatu-



ra en materiales de cátodos para IT-SOFC, el estudio de sus características implica una nueva línea de investigación. En ese sentido, la metodología de trabajo desarrollada en esta tesis podría aplicarse a la obtención y caracterización de este tipo de nanoestructuras en cátodos de otras composiciones que presenten conductividad mixta como por ejemplo  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

A su vez, en esta tesis se mostró que los cátodos de LSCFO fabricados a partir de polvos sintetizados por *Spray Pyrolysis* presentan valores de ASR menores que los correspondientes a otros cátodos de composición similar e incluso con menor tamaño de partícula. Es probable que la forma esférica de las partículas que componen el cátodo dificulte el adecuado contacto entre el cátodo y el electrolito, aumentando el valor de la ASR. La metodología de preparación y caracterización de estos cátodos presentada en esta tesis podría aplicarse al estudio de celdas que contengan una capa densa entre el cátodo y el electrolito, lo que mejoraría aún más el valor de la ASR. Por otro lado, esta metodología también se podría aplicar al estudio del rol que cumple el tamaño de cristalita en la actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno de cátodos para IT-SOFC; dado que los polvos preparados por *Spray Pyrolysis* se componen de esferas policristalinas cuyo tamaño de cristalita puede variarse fácilmente por medio de un tratamiento térmico, sin que ocurran cambios apreciables en el tamaño de partícula.

Asimismo, tal como se demostró en esta tesis, las características microestructurales (efectos de tamaño y tensiones) particulares de los polvos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA, facilitarían la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno modificando los límites de estabilidad de la fase perovskita observados para polvos preparados por Acetatos a una temperatura mayor [22, 23]. El estudio de la estabilidad de la fase LSCFO presentado en esta tesis podría hacerse extensivo a otras composiciones del sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) como así también a otros sistemas.

Dentro de esta línea de trabajo, también se podría realizar un estudio sistemático sobre cómo los parámetros de síntesis (temperatura y presión parcial de oxígeno del tratamiento térmico necesario para la formación de la fase LSCFO, contenido de hexametilentetramina y acetil acetona en el método de HMTA, etc.) influyen en la formación de los nanocristales y en los efectos microestructurales de tamaño y tensiones.

Por otro lado, dentro de la comunidad científica mundial relacionada a las SOFCs hay un interés creciente en investigar los mecanismos de degradación del rendimiento electroquímico catódico, ya que todavía estos mecanismos no son completamente entendidos. Sin embargo, en la literatura existen pocos estudios como el presentado en esta tesis donde se evalúa el comportamiento de cátodos nanoestructurados durante períodos prolongados de operación y con una caracterización nano/microestructural tan exhaustiva. Esta metodología podría aplicarse para profundizar el estudio de los mecanismos de degradación de cátodos de IT-SOFC en general.

Por otro lado, la evaluación del rendimiento electroquímico de cátodos nanoestructurados realizada en esta tesis, muestra que la aplicación práctica de estos cátodos en IT-SOFCs es muy promisorio. En ese sentido, ya se encuentra programada como actividad futura a corto plazo del Grupo Caracterización de Materiales, la fabricación y caracterización microestructural, morfológica y electroquímica de celdas de LSCFO/GDC/YSZ/Ni-YSZ y LSCFO/GDC/Ni-GDC. Asimismo, se planea estudiar los mecanismos de degradación de estas celdas.



# Bibliografía

- [1] Shao, Z. y Haile, S. M., “A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells”, *Nature* Vol. 431 (2004) p. 170–173.
- [2] EGG Technical Services, I., *Fuel Cell Handbook*, U.S. Department of Energy, 7<sup>a</sup> ed. (2004).
- [3] Carrette, L., Friedrich, K. A., y Stimming, U., “Fuel Cells: principles, types, fuels and applications”, *Chem. Phys.* Vol. 1 (2000) p. 162–193.
- [4] Laughton, M. A., “Fuel Cells”, *Power Engineering Journal* (2002) p. 37–47.
- [5] Brandon, N. P., Skinner, S., y Steele, B. C. H., “Recent advances in materials for fuel cells”, *Annu. Rev. Mater. Res.* Vol. 33 (2003) p. 183–213.
- [6] Larminie, J. y Dicks, A., *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons, 2<sup>a</sup> ed. (2003).
- [7] Minh, N. Q., “Ceramic fuel cells”, *Journal of American Ceramic Society* Vol. 76 (1993) p. 563–588.
- [8] Will, J., Mitterdorfer, A., Kleinlogel, C., Perednis, D., y Gauckler, L., “Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics* Vol. 131 (2000) p. 79–96.
- [9] Steele, B. C. H. y Heinzel, A., “Materials for fuel-cell technologies”, *Nature* Vol. 414 (2001) p. 345–352.
- [10] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., y Herbstritt, D., “Materials and technologies for SOFC-components”, *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 21 (2001) p. 1805–1811.
- [11] Adler, S. B., “Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes”, *Chemical Reviews* Vol. 104 (2004) p. 4791–4843.
- [12] Jacobson, A. J., “Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, *Chemistry of Materials* Vol. 22 (2010) p. 660–674.
- [13] Skinner, S., “Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes”, *International Journal of Inorganic Materials* Vol. 3 (2001) p. 113–121.
- [14] Perry Murray, E. y Barnett, S. A., “(La,Sr)MnO<sub>3</sub>-(Ce,Gd)O<sub>2-x</sub> composite cathodes for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics* Vol. 143 (2001) p. 265–273.
- [15] Dusastre, V. y Kilner, J. A., “Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications”, *Solid State Ionics* Vol. 126 (1999) p. 163–174.

- [16] Tai, L.-W., Nasrallah, M. M., Anderson, H. U., Sparlin, D. M., y Sehlin, S. R., “Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 2. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ”, *Solid State Ionics* Vol. 76 (1995) p. 273–283.
- [17] Tai, L.-W., Nasrallah, M. M., Anderson, H. U., Sparlin, D. M., y Sehlin, S. R., “Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 1. The system  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ”, *Solid State Ionics* Vol. 76 (1995) p. 259–271.
- [18] Teraoka, Y., Zhang, H. M., Furukawa, S., y Yamazoe, N., “Oxygen permeation through perovskite-type oxides”, *Chemistry Letters* Vol. 14 (1985) p. 1743–1746.
- [19] Kruidhof, H., Bouwmeester, H. J. M., v. Doorn, R. H. E., y Burggraaf, A. J., “Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-types oxides”, *Solid State Ionics* Vol. 63-65 (1993) p. 816–822.
- [20] Grunbaum, N., Mogni, L., Prado, F., y Caneiro, A., “Phase equilibrium and electrical conductivity of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ”, *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 177 (2004) p. 2350–2357.
- [21] Pei, S., Kleefisch, M. S., Kobylinski, T. P., Faber, J., Udovich, C. A., Zhang-McCoy, V., Dabrowski, B., Balachandran, U., Mieville, R. L., y Poeppel, R. B., “Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Catalysis Letters* Vol. 30 (1994) p. 201–212.
- [22] Prado, F., Grunbaum, N., Caneiro, A., y Manthiram, A., “Effect of  $\text{La}^{3+}$  doping on the perovskite-to-brownmillerite transformation in  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ )”, *Solid State Ionics* Vol. 167 (2004) p. 147–154.
- [23] Grunbaum, N., “Estudios estructurales y fisicoquímicos de cátodos para celdas de combustible de alta temperatura”, Doctorado, Instituto Balseiro - U. N. de Cuyo (2006).
- [24] Yoon, J., Araujo, R., Grunbaum, N., Baqué, L., Serquis, A., Caneiro, A., Zhang, X., y Wang, H., “Nanostructured cathode thin films with vertically-aligned nanopores for thin film SOFC and their characteristics”, *Applied Surface Science* Vol. 254 (2007) p. 266–269.
- [25] Sase, M., Suzuki, J., Yashiro, K., Otake, T., Atsushi, K., Kawada, T., Mizusaki, J., y Yugami, H., “Electrode reaction and microstructure of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  thin films”, *Solid State Ionics* Vol. 177 (2006) p. 1961–1964.
- [26] Jørgensen, M. J., Primdahl, S., Bagger, C., y Mogensen, M., “Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM-YSZ composite cathodes”, *Solid State Ionics* Vol. 139 (2001) p. 1–11.
- [27] Sasaki, K., Wurth, J.-P., Gschwend, R., Gödickemeier, M., y Gauckler, L., “Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors”, *Journal of Electrochemical Society* Vol. 143 (1996) p. 530–543.
- [28] Jiang, S. P., “A comparison of  $\text{O}_2$  reduction reactions on porous  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  and  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$  electrodes”, *Solid State Ionics* Vol. 146 (2002) p. 1–22.

- [29] Song, H. S., Kim, W. H., Hyun, S.-H., y Moon, J., “Effect of starting particulate materials on microstructure and cathodic performance of nanoporous LSM-YSZ composite cathodes”, *Journal of Power Sources* Vol. 167 (2007) p. 258–264.
- [30] Deganello, F., Esposito, V., Miyayama, M., y Traversa, E., “Cathode performance of nanostructured  $\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a\text{Co}_{1-b}\text{Fe}_b\text{O}_{3-x}$  on a  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  electrolyte prepared by citrate-nitrate autocombustion”, *Journal of Electrochemical Society* Vol. 154 (2007) p. A89–A96.
- [31] Lenormand, P., Castillo, S., González, J.-R., Laberty-Robert, C., y Ansart, F., “Lanthanum ferromanganites thin films by sol-gel process. Influence of the organic/inorganic R ratio on the microstructural properties”, *Solid State Sciences* Vol. 7 (2005) p. 159–163.
- [32] Gaudon, M., Laberty-Robert, C., Ansart, F., Stevens, P., y Rousset, A., “New chemical process for the preparation of fine powders and thin films of LSMx-YSZ composite oxides”, *Solid State Sciences* Vol. 5 (2003) p. 1377–1383.
- [33] Fontaine, M. L., Laberty-Robert, C., Ansart, F., y Tailhades, P., “Composition and porosity graded  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x \leq 0$ ) interlayers for SOFC: Control of the microstructure via a sol gel process”, *Journal of Power Sources* Vol. 156 (2006) p. 33–38.
- [34] Xia, Y., Armstrong, T., Prado, F., y Manthiram, A., “Sol-gel synthesis, phase relationships, and oxygen permeation properties of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 3$ )”, *Solid State Ionics* Vol. 130 (2000) p. 81–90.
- [35] Baqué, L., Caneiro, A., Moreno, M. S., y Serquis, A., “High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method”, *Electrochemistry Communications* Vol. 10 (2008) p. 1905–1908.
- [36] Caneiro, A., Bavdaz, P., Fouletier, J., y Abriata, J. P., “Adaptation of an electrochemical system for measurement and regulation of oxygen partial pressure to a symmetrical thermogravimetric analysis system developed using a Cahn 1000 electrobalance”, *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 53 (1982) p. 1072–1075.
- [37] Schwartz, R. W., “Chemical solution deposition of perovskite thin films”, *Chem. Mater.* Vol. 9 (1997) p. 2325–2340.
- [38] Djurado, E. y Meunier, E., “Synthesis of doped and undoped nanopowders of tetragonal polycrystalline zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis”, *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 141 (1998) p. 191–198.
- [39] Georges, S., Ayres Rocha, R., y Djurado, E., “Microstructure related conductivity in  $\text{LaMoO}$  ceramics”, *J. Phys. Chem. C* Vol. 112 (2008) p. 3194–3202.
- [40] Darbandi, A. J., Enz, T., y Hahn, H., “Synthesis and characterization of nanoparticulate films for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics* Vol. 180 (2009) p. 424–430.
- [41] Baqué, L., Djurado, E., Rossignol, C., Marinha, D., Caneiro, A., y Serquis, A., “Electrochemical performance of nanostructured IT-SOFC cathodes with different morphologies”, *ECS Transactions* Vol. 25 (2009) p. 2473–2480.

- [42] Baqué, L. y Serquis, A., “Microstructural characterization of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  films deposited by dip coating”, *Applied Surface Science* Vol. 254 (2007) p. 213–218.
- [43] Keatch, C. J., *An introduction to thermogravimetry*, Heyden - Sandtler Research Laboratories (1969).
- [44] Gregg, S. J. y Sing, K. S. W., *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, 2<sup>a</sup> ed. (1982).
- [45] Brown, J. G., *X rays and their applications*, Plenum, New York, 4<sup>a</sup> ed. (1975).
- [46] Clark, G. L., *Applied X Rays*, Mc Graw Hill, 4<sup>a</sup> ed. (1955).
- [47] Young, R. A., ed., *The Rietveld method*, IUCr monographs on crystallography, Oxford University Press, 1<sup>a</sup> ed. (1993).
- [48] Le Bail, A., Duroy, H., y Fourquet, J. L., “Ab-initio structure of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray powder diffraction”, *Materials Research Bulletin* Vol. 23 (1988) p. 447–452.
- [49] Rodríguez-Carvajal, J., “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction”, *Physica B: Condensed Matter* Vol. 192 (1993) p. 55–69.
- [50] Rodríguez-Carvajal, J., “Recent developments of the program FULLPROF”, *Comission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter* Vol. 26 (2001) p. 12–19.
- [51] Ferreira, F. F., Granado, E., Carvalho, W. J., Kycia, S. W., Bruno, D., y Droppa, R. J., “X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the  $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$  double perovskite”, *Journal of Synchrotron Radiation* Vol. 13 (2006) p. 46–53.
- [52] Bacon, G. E., *Neutron diffraction*, Clarendon Press, 3<sup>a</sup> ed. (1975).
- [53] Hannon, A. C., “Results on disordered materials from the GEneral Materials diffractometer, GEM, at ISIS”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* Vol. 551 (2005) p. 88–107.
- [54] Belk, J. A., ed., *Electron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials*, Applied Science Publishers Ltd. (1979).
- [55] Goldstein, J., *Scanning electron microscopy and X ray microanalysis*, Plenum Press, 2<sup>a</sup> ed. (1992).
- [56] Wilson, J. R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H.-Y., Hiller, J. M., Miller, D. J., Thornton, K., Voorhees, P. W., Adler, S. B., y Barnett, S. A., “Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode”, *Nature Materials* Vol. 5 (2006) p. 541–544.
- [57] Wilson, J. R., Duong, A. T., Gameiro, M., Chen, H.-Y., Thornton, K., Mumm, D. R., y Barnett, S. A., “Quantitative three-dimensional microstructure of a solid oxide fuel cell anode”, *Electrochemistry Communications* Vol. 11 (2009) p. 1052–1056.
- [58] Williams, D. B. y Carter, C. B., *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, Plenum Press (1996).

- [59] Wirth, R., “Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale”, *Chemical Geology* Vol. 261 (2009) p. 217–229.
- [60] Soldati, A., Baqué, L., Troiani, H., Cotaro, C., Schreiber, A., Caneiro, A., y Serquis, A., “ $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  Interface: Characterization by High Resolution SEM and TEM”, *ECS Transactions* (2011), en prensa .
- [61] Giannuzzi, L. A. y Stevie, F. A., *Introduction to Focused Ion Beams. Instrumentation, theory, techniques and practice*, Springer, New York (2005).
- [62] “Genesis Spectrum - Manual del usuario”, (2005).
- [63] Macdonald, J. R., ed., *Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems*, John Wiley & Sons (1987).
- [64] Deportes, C., Duclot, M., Fabry, P., Fouletier, J., Hammouche, A., Kleitz, M., Siebert, E., y Souquet, J. L., *Electrochimie des solides*, PUG (2004).
- [65] Mogni, L., “Estudio de nuevos conductores mixtos para aplicaciones electroquímicas de alta temperatura”, Doctorado, Instituto Balseiro - U. N. de Cuyo (2007).
- [66] de Florio, D. Z., Muccillo, R., Esposito, V., Di Bartolomeo, E., y Traversa, E., “Preparation and electrochemical characterization of perovskite/YSZ ceramic films”, *Journal of Electrochemical Society* Vol. 152 (2005) p. A88–A92.
- [67] Galenda, A., Natile, M. M., Krishnan, V., Bertagnolli, H., y Glisenti, A., “ $\text{LaSrCoFeO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaSrCoFeO}$  powders: synthesis and characterization”, *Chem. Mater.* Vol. 19 (2007) p. 2796–2808.
- [68] Beckel, D., Muecke, U. P., Gyger, T., Florey, G., Infortuna, A., y Gauckler, L., “Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis”, *Solid State Ionics* Vol. 178 (2007) p. 407–415.
- [69] Princivalle, A., Perednis, D., Neagu, R., y Djurado, E., “Microstructural investigations of nanostructured  $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$  films deposited by Electrostatic Spray Deposition”, *Chem. Mater.* Vol. 16 (2004) p. 3733–3739.
- [70] Lee, S., Song, H. S., Hyun, S.-H., Kim, J., y Moon, J., “Interlayer-free nanostructured  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  cathode on scandium stabilized zirconia electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources* Vol. 187 (2009) p. 74–79.
- [71] Perry Murray, E., Sever, M. J., y Barnett, S. A., “Electrochemical performance of  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3-(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_3$  composite cathodes”, *Solid State Ionics* Vol. 148 (2002) p. 27–34.
- [72] Singh, N. K., Singh, P., Singh, M. K., Kumar, D., y Parkash, O., “Auto-combustion synthesis and properties of  $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  for intermediate temperature solid oxide fuel cells electrolyte”, *Solid State Ionics* (2010), en prensa .
- [73] Rupp, J. L. M., Solenthaler, C., Gasser, P., Muecke, U. P., y Gauckler, L., “Crystallization of amorphous ceria solid solutions”, *Acta Materialia* Vol. 55 (2007) p. 3505–3512.

- [74] Chiang, Y.-M., Birnie, D. P. I., y Kingery, W. D., Physical ceramics. Principles for ceramic science and engineering, John Wiley & Sons, Inc. (1997).
- [75] Adler, S. B., “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$  electrodes”, Solid State Ionics Vol. 111 (1998) p. 125–134.
- [76] Takeda, Y., Kanno, R., Noda, M., Tomida, Y., y Yamamoto, O., “Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia”, Journal of Electrochemical Society Vol. 134 (1987) p. 2656–2661.
- [77] Ringuedé, A. y Fouletier, J., “Oxygen reaction on strontium-doped lanthanum cobaltite dense electrodes at intermediate temperatures”, Solid State Ionics Vol. 139 (2001) p. 167–177.
- [78] Kawada, T., Suzuki, J., Sase, M., Kaimai, A., Yashiro, K., Nigara, Y., Mizusaki, J., Kawamura, K., y Yugami, H., “Determination of oxygen vacancy concentration in a thin film of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  by an electrochemical method”, Journal of Electrochemical Society Vol. 149 (2002) p. E252–E259.
- [79] Grunbaum, N., Dessemond, L., Fouletier, J., Prado, F., Mogni, L., y Caneiro, A., “Rate limiting steps of the porous  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrode material”, Solid State Ionics Vol. 180 (2009) p. 1448–1452.
- [80] Wang, S., Yoon, J., Kim, G., Huang, D., Wang, H., y Jacobson, A. J., “Electrochemical properties of nanocrystalline  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$  thin films”, Chemistry of Materials Vol. 22 (2010) p. 776–782.
- [81] Yoon, S. P., Nam, S. W., Han, J., Lim, T.-H., Hong, S.-A., y Hyun, S.-H., “Effect of electrode microstructure on gas-phase diffusion in solid oxide fuel cells”, Solid State Ionics Vol. 166 (2004) p. 1–11.
- [82] Adler, S. B., Lane, J. A., y Steele, B. C. H., “Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes”, Journal of Electrochemical Society Vol. 143 (1996) p. 3554–3564.
- [83] Siebert, E., Hammouche, A., y Kleitz, M., “Impedance spectroscopy analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Yttria-stabilized zirconia electrode kinetics”, Electrochimica Acta Vol. 40 (1995) p. 1741–1753.
- [84] Fukunaga, H., Koyama, M., Takahashi, N., Wen, C., y Yamada, K., “Reaction model of dense  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  as SOFC cathode”, Solid State Ionics Vol. 132 (2000) p. 279–285.
- [85] Chen, X. J., Khor, K. A., y Chan, S. H., “Identification of O<sub>2</sub> reduction processes at yttria stabilized zirconia | doped lanthanum manganite interface”, Journal of Power Sources Vol. 123 (2003) p. 17–25.
- [86] Baumann, F. S., Fleig, J., Habermeier, H.-U., y Maier, J., “ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  thin film microelectrodes investigated by impedance spectroscopy”, Solid State Ionics Vol. 177 (2006) p. 3187–3191.
- [87] Qiang, F., Sun, K., Zhang, N., Zhu, X., Le, S., y Zhou, D., “Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy”, Journal of Power Sources Vol. 168 (2007) p. 338–345.



- [88] Esquirol, A., Brandon, N. P., Kilner, J. A., y Mogensen, M., “Electrochemical characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs”, *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 151 (2004) p. A1847–A1855.
- [89] Kan, C. C., Kan, H. H., Van Assche, F. M. I., Armstrong, E. N., y Wachsman, E. D., “Investigating oxygen surface exchange kinetics of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Using an isotopic tracer”, *Journal of Electrochemical Society* Vol. 155 (2008) p. B985–B993.
- [90] van Doorn, R. H. E. y Burggraaf, A. J., “Structural aspects of the ionic conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ”, *Solid State Ionics* Vol. 128 (2000) p. 65–78.
- [91] Bucher, E., Sitte, W., Rom, I., Papst, I., Grogger, W., y Hofer, F., “Microstructure and ionic conductivity of strontium-substituted lanthanum cobaltites”, *Solid State Ionics* Vol. 152-153 (2002) p. 417–421.
- [92] Perry, R. H., *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, Mc Graw Hill, 6<sup>a</sup> ed. (1984).
- [93] Teraoka, Y., Zhang, H. M., Okamoto, K., y Yamazoe, N., “Mixed ionic-electronic conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-type oxides”, *Materials Research Bulletin* Vol. 23 (1988) p. 51–58.
- [94] Sacanell, J., Leyva, A. G., Bellino, M. G., y G., L. D., “Nanotubes of rare earth cobalt oxides for cathodes of intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources* Vol. 195 (2010) p. 1786–1792.
- [95] Heitjans, P. y Indris, S., “Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics”, *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol. 15 (2003) p. R1257–R1289.
- [96] Tuller, H. L., “Ionic conduction in nanocrystalline materials”, *Solid State Ionics* Vol. 131 (2000) p. 143–157.
- [97] Li, Y., Gemmen, R., y Liu, X., “Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes”, *Journal of Power Sources* Vol. 195 (2010) p. 3345–3358.
- [98] Hodges, J. P., Short, S., Jorgensen, J. D., Xiong, X., Dabrowski, B., Mini, S. M., y Kimball, C. W., “Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series  $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$  ( $n = 2, 4, 8$ , and  $\infty$ ), and the relationship to electronic and magnetic properties”, *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 151 (2000) p. 190–209.
- [99] Sathe, V. G., Paranjpe, S. K., Siruguri, V., y Pimpale, A. V., “Novel magnetic phases in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ ): a neutron diffraction study”, *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol. 10 (1998) p. 4045–4055.
- [100] Le Toquin, R., Paulus, W., Cousson, A., Prestipino, C., y Lamberti, C., “Time-resolved in situ studies of oxygen intercalation into  $\text{SrCoO}_{2.5}$ , performed by neutron diffraction and X-ray absorption spectroscopy”, *Journal of the American Chemical Society* Vol. 128 (2006) p. 13.161–13.174.
- [101] Harrison, W. T. A., Lee, T. H., Yang, Y. L., Scarfe, D. P., Liu, L. M., y Jacobson, A. J., “A neutron diffraction study of two strontium cobalt iron oxides”, *Materials Research Bulletin* Vol. 30 (1995) p. 621–630.

- [102] Battle, P. D., Gibb, T. C., y Lightfoot, T. C., “The crystal and magnetic structure of  $\text{Sr}_2\text{CoFeO}_5$ ”, *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 76 (1988) p. 334–339.
- [103] Ovenstone, J., White, J. S., y Mixture, S. T., “Phase transitions and phase decomposition of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  in low oxygen partial pressures”, *Journal of Power Sources* Vol. 181 (2008) p. 56–61.
- [104] Świerczek, K., Dabrowski, B., Suescun, L., y Kolesnik, S., “Crystal structure and magnetic properties of high-oxygen pressure annealed  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ )”, *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 182 (2009) p. 280–288.
- [105] Boultif, A. y Louër, D., “Powder pattern indexing with the dichotomy method”, *Journal of Applied Crystallography* Vol. 37 (2004) p. 724–731.
- [106] Werner, P. E., Eriksson, L., y Westdahl, M., “TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries”, *Journal of Applied Crystallography* Vol. 18 (1985) p. 367–370.
- [107] Rodríguez-Carvajal, J., “Magnetic structure determination from powder diffraction symmetry analysis and simulated annealing”, *Materials Science Forum* Vol. 378-381 (2001) p. 268–273.
- [108] Pannetier, J., Bassas-Alsina, J., Rodríguez-Carvajal, J., y Caignaert, V., “Prediction of crystal structures from crystal chemistry rules by simulated annealing”, *Nature* Vol. 346 (1990) p. 343–345.
- [109] Battle, P. D., Gibb, T. C., y Nixon, S., “The formation of nonequilibrium microdomains during the oxidation of  $\text{Sr}_2\text{CoFeO}_5$ ”, *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 73 (1988) p. 330–337.
- [110] Rietveld, R., van Berkel, F., Zhang-Steenwinkel, Y., Bouyer, E., Irvine, J., Hjalmarsson, P., Niewolak, L., Gross, S., Heel, A., y Modena, S., “SOFC600, a EU project development of low-temperature SOFC”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com).
- [111] Endler, C., Leonide, A., Weber, A., Tietz, F., y Ivers-Tiffée, E., “Long-term study of MIEC cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *ECS Transactions* Vol. 25 (2009) p. 2381–2390.
- [112] Hagen, A., Chen, M., Neufeld, K., y Liu, Y. L., “Effect of humidity in air on performance and long-term durability of SOFCs”, *ECS Transactions* Vol. 25 (2009) p. 439–446.
- [113] Park, K., Yu, S., Bae, J., Kim, H., y Ko, Y., “Fast performance degradation of SOFC caused by cathode delamination in long-term testing”, *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 35 (2010) p. 8670–8677.
- [114] Nielsen, J., Hagen, A., y Liu, Y. L., “Effect of cathode gas humidification on performance and durability of Solid Oxide Fuel Cells”, *Solid State Ionics* Vol. 181 (2010) p. 517–524.

- [115] Hsiao, Y. C. y Selman, J. R., “The degradation of SOFC electrodes”, *Solid State Ionics* Vol. 98 (1997) p. 33–38.
- [116] Mai, A., Haanappel, V., Uhlenbruck, S., Tietz, F., y Stöver, D., “Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells - Part I. Variation of composition”, *Solid State Ionics* Vol. 176 (2005) p. 1341–1350.
- [117] Calise, F., Restuccia, G., y Sammes, N., “Experimental analysis of performance degradation of micro-tubular solid oxide fuel cells fed by different fuel mixtures”, *Journal of Power Sources* Vol. 196 (2011) p. 301–312.
- [118] Chen, H.-Y., Yu, H.-C., Cronin, S. J., Wilson, J. R., Barnett, S. A., y Thornton, K., “Simulation of coarsening in three-phase solid oxide fuel cell anodes”, *Journal of Power Sources* Vol. 196 (2011) p. 1333–1337.
- [119] Matsuzaki, Y. y Yasuda, I., “Dependence of SOFC cathode degradation by chromium-containing alloy on compositions of electrodes and electrolytes”, *Journal of Electrochemical Society* Vol. 148 (2001) p. A126–A131.
- [120] Izuki, M., Brito, M. E., Yamaji, K., Kishimoto, H., Cho, D.-H., Shimonosono, T., Horita, T., y Yokokawa, H., “Interfacial stability and cation diffusion across LSCF/GDC interface”, *Journal of Power Sources* Vol. , en prensa (2010).
- [121] Endler, C., Leonide, A., Weber, A., Tietz, F., y Ivers-Tiffée, E., “Time-dependent electrode performance changes in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of Electrochemical Society* Vol. 157 (2010) p. B292–B298.
- [122] Curtin, S. y Gangi, J., “The business case for fuel cells: why top companies are purchasing fuel cells today”, 2010. Disponible online en [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org) .
- [123] Worldwide Stationary Fuel Cell Installation Database. Disponible en [www.fuelcells.org/info/databasefront.html](http://www.fuelcells.org/info/databasefront.html) .
- [124] Página web de *Bloom Energy* ([www.bloomenergy.com](http://www.bloomenergy.com)) .
- [125] Walsh, B., “Bloom Box - The 50 best inventions of 2010”, *Revista Time*, 11 de Nov. 2010 .
- [126] Página web de *Ceramic Fuel Cell Limited* ([www.cfcl.com.au](http://www.cfcl.com.au)) .
- [127] Developers of Fuel Cells. Disponible en [www.fuelcells.org/info/fcdev.html](http://www.fuelcells.org/info/fcdev.html) .
- [128] Arthur D. Little, I., “Assessment of planar solid oxide fuel cell technology”, Report to DOE FETC. Octubre 1999 .
- [129] Mukerjee, S. y Shaffer, S., “Solid Oxide Fuel Cell development at Delphi”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .
- [130] Borglum, B., Tang, E., y Pastula, M., “The status of SOFC development at Versa Power Systems”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .

- [131] Schmidt, D., Bessette, N. F., Foster, R. E., Litka, A. F., y Rawson, J., “Progress in tubular SOFCs at Acumentrics”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .
- [132] Stelter, M., Schneider, M., Reuber, S., y Pfeifer, T., “Compact portable system based on multilayer technology”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .
- [133] Tomida, K., Nishiura, M., Koga, S., Miyamoto, K., Teramoto, Y., Yoshida, S., Matake, N., Suemori, S., Ando, Y., Kobayashi, Y., y Kabata, T., “Development of SOFC-GT combined cycle system with tubular type cell stack”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .
- [134] Nishijima, D., Shibata, M., Gonda, I., Matsuno, T., Todo, Y., Kobayashi, N., Usui, Y., Ito, Y., Ishikawa, H., y Furusaki, K., “Development of SOFC for residential use at NGK Spark Plug Co., Ltd.”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .
- [135] Tu, H. Y., Takeda, Y., Imanishi, N., y Yamamoto, O., “ $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics* Vol. 117 (1999) p. 277–281.
- [136] Doshi, R., Richards, V. L., Carter, J. D., Wang, X., y Krumpelt, M., “Development of Solid-Oxide Fuel Cells that operate at 500 °C”, *Journal of Electrochemical Society* Vol. 146 (1999) p. 1273–1278.
- [137] Bender, M. y Rakowski, J., “Investigating the effect of chemistry modifications on SOFC interconnect alloy performance”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .
- [138] Paul, L., Hattendorf, H., Niewolak, L., Kuhn, B., Quadakkers, W. J., y Ibas, O., “Crofer 22 H - a new high strength ferritic steel for interconnectors in SOFCs”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .
- [139] Seabaugh, M. M., Day, M. J., Beachy, M. G., Ibanez, S., Kimbrell, R. K., y Swartz, S. L., “Manufacturing assesment of ceramic coatings processes for metallic SOFC interconnectors”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .
- [140] Holm-Larsen, H., Joergensen, M. J., Christiansen, N., y Jacobsen, J., “Recent progress in development and manufacture of SOFC at Topsoe Fuel Cell”, presentado en Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio, Texas, Estados Unidos, 18 - 21 de octubre de 2010. Disponible en [www.fuelcellseminar.com](http://www.fuelcellseminar.com) .

- [141] Xia, C. y Liu, M., “Microstructures, conductivities, and electrochemical properties of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  and GDC-Ni anodes for low temperature SOFCs”, Solid State Ionics Vol. 152-153 (2002) p. 423–430.



# Agradecimientos

Estoy firmemente convencida que más allá de la contribución individual que un estudiante de doctorado hace a su tesis, éste no deja de ser un proceso grupal que involucra la participación de muchas personas. Por eso, no puede dejar de agradecer a todos aquellos que de una u otra manera contribuyeron a la realización de esta tesis.

En primer lugar quiero agradecer a mi directora la Dra. Adriana Serquis por todo el apoyo que me dió en estos últimos años no sólo desde el punto de vista académico sino también desde lo personal. Gracias Adriana por todo lo que me enseñaste y por todas las oportunidades que me diste de crecer.

También quiero agradecer a mi co-director el Dr. Alberto Caneiro por su contribución a la discusión de los resultados y por el apoyo que me brindó durante el doctorado.

Como se detalla en el Capítulo 2, en esta tesis se aplicaron diferentes técnicas lo que fue posible gracias a la colaboración de muchas personas. Por todo eso, agradezco a:

- Mora Soldati del Grupo de Caracterización de Materiales y Óxidos No-Estequiométricos del CAB por su ayuda en la caracterización de las muestras por TEM.
- Horacio Troiani del Grupo Física de Metales del CAB por las innumerables horas dedicadas a la adquisición de las imágenes de TEM.
- Cacho Cotaro, Ernesto Scerbo y Carolina Ayala del Servicio de Microscopía del Grupo de Caracterización de Materiales y Óxidos No-Estequiométricos del CAB porque la adquisición de las imágenes de SEM y la ayuda para la adquisición de los datos de XRD.
- Elisabeth Djurado del *Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces*, ENSEEG-INP de Grenoble, Francia por enseñarme la técnica de *Spray Pyrolysis*
- Cécile Rossignol del *Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces*, ENSEEG-INP de Grenoble, Francia y a las técnicas de TP del INPG por su asistencia en la preparación de las muestras con la técnica de *Spray Pyrolysis*.
- Anja Schreiber y Richard Wirth del *Geo Forschungs Zentrum GFZ, Chemie und Physik der Geomaterialien* de Potsdam, Alemania por la preparación de las muestras de TEM con la técnica de FIB/*lift-out*.
- Scott Cronin y Scott Barnett del *Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University* de Evanston, Estados Unidos por la caracterización de los cátodos con la técnica 3D FIB-SEM.
- Ron Smith del difractómetro GEM de la *ISIS Facility* en el *Rutherford Appleton Laboratory* del Reino Unido por la medición de los difractogramas de neutrones por tiempo de vuelo a pesar de los problemas ocasionados por la burocracia aduanera argentina.

- Todo el personal de la línea D10B-XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil y en especial a Fabio Ferreira y Eduardo Granados por su asistencia en la adquisición de los datos de XRD.
- Gustavo Pastrana del Centro Atómico Bariloche por la caracterización de los polvos con la técnica de BET.
- Carlos Talauer del Grupo de Servicios de Ingeniería del TEMADI, CAB por su ingeniosa colaboración en la conversión de la máquina centrífuga en un *Spin Coater*.
- Hernán Pastoriza del Grupo de Bajas Temperaturas del CAB por la adquisición de imágenes de SEM.
- Sergio Moreno del Centro Atómico Bariloche por la adquisición de imágenes de TEM.

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo financiero del CONICET por el cual fui becada para realizar este doctorado y de la ANPCyT, la UNCuyo, la CNEA y el Instituto Balseiro. También quiero reconocer a las entidades que me dieron su apoyo financiero para asistir a distintos congresos y escuelas y para realizar estadias de investigación durante mi doctorado.

Quisiera agradecer especialmente a Elisabeth Djurado, Samuel Georges, Cécile Rossignol, Daniel Marinha y Nicolás Grunbaum del *Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces*, ENSEEG-INP de Grenoble, Francia por toda su asistencia en la estadia de investigación que realicé en su laboratorio.

Agradezco especialmente a la *Bernard S. Baker Fuel Cell Scholarship Foundation, Inc.* por premiar parte de este trabajo de tesis con el tercer puesto del *Dr. Bernard S. Baker Student Award for Fuel Cell Research* presentado en el *Fuel Cell Seminar Exposition*, en San Antonio, Texas, Estados Unidos.

No puedo dejar de hacer un reconocimiento especial a los miembros del jurado Fabiana Gennari, Diego Lamas, Alfredo Tolley, Fernando Prado y Miguel Prado por sus observaciones, preguntas y sugerencias. Particularmente quiero agradecer a Fabiana por ser la correctora de esta tesis y hacer el sacrificio de leerla durante sus vacaciones para no alargar la fecha de entrega.

Quiero también agradecer a Marcela Margutti por la asistencia con los trámites administrativos de la presentación de esta tesis.

Agradezco a todo el grupo de Caracterización de Materiales y Óxidos No-Estequiométricos, en especial a mis "hermanos mayores de la ciencia": Nicolás Grunbaum y Liliana Moggi porque siempre me ayudaron en todo lo que pudieron. También quiero agradecer a Mora Soldati porque su compañerismo y porque el trabajo en conjunto que hicimos durante el último año me ayudó a cerrar muchos de los cabos sueltos de esta tesis. A Federico Napolitano, Jesús Vega Castillo y Alejandra Montenegro les agradezco las charlas y la compañía en el trabajo diario.

Por último, aunque no menos importante, quiero agradecer a quienes dedico esta tesis: mi familia (mamá, papá, Pato, Ana, Jero, Ludmi y Haydée). Gracias por estar siempre, en las buenas y en las malas; gracias por incentivar-me; gracias por todo el apoyo emocional que siempre me dan; y gracias papá y mamá por romperse el lomo para que podamos estudiar y hacer lo que nos gusta.